



#4

Mod. C.E. - 1-4-7

**Ministero delle Attività Produttive**  
**Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività**  
**Ufficio Italiano Brevetti e Marchi**  
**Ufficio G2**

J1046 U.S. PRO  
10/080699  
02/25/02

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:** Invenzione Industriale

N. MI2001 A 000384

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, Il ..... 13 NOV. 2001 .....

IL DIRIGENTE

*Giorgio Romagnolo*

Ing. Giorgio Romagnolo

10/080,699 #4

I,           ROSARIA CALDERARO  
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on February 26, 2001 (No. MI2001 A 000384)

in the name of    AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

*Calderaro*  
-----

Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000384

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the original  
document filed together with the above  
mentioned application for a patent, the  
data of which result from the enclosed  
filing minuted.

Rome, NOV. 13, 2001

Signed for the Director  
of the Department  
Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2367/031

A. APPLICANT (I)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.

town, (prov.)/country

MILANO

identification code 00000008297390159

2) Surname, name/company, type

town, (prov.)/country

identification code

B. REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELE

representative's code

prof.ref.no.

tax code no. 0000010441370151

Name of patent agency SAMA PATENTS

Address Via G.B. Morgagni

no. 2

town MILANO

post code 20129

(prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name

Address

no.

town

post code

(prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./sucl.):

"POROUS HYDROPHILIC MEMBRANES"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name

1) ARCELLA VINCENZO

2) GHIELMI ALESSANDRO

Surname, name

1)

2)

F. PRIORITY:

priority code

country

type

number

date

1)

2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 57 description with abstract and claims  
2) 2 RES/YES no 03 drawing figures  
3) 1 RES/YES/NO power of attorney /reference to general power MI97A 001767  
4) 1 RES/YES/NO designation of inventor  
5) 1 RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations  
6) 1 RES/YES/NO authorisation  
7) 1 RES/YES/NO complete name of applicant

8) receipt for payment of fee 915.000=

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 26/02/2001

THE APPLICANT(S)

D. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUATION YES/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A.

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF

MILANO

code 15

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO

MI2001A 000384

Reg. A

Nineteen hundred and 2001

day 26

of the month of FEBRUARY

The above-mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above-mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official  
stamp

THE REGISTRAR

G. SURACI



## POROUS HYDROPHILIC MEMBRANES

### ABSTRACT

Porous hydrophilic membranes comprising a porous inert support on which an ionomer is deposited, said membranes characterized in that they have a water permeability higher than  $1 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ .

Description of the industrial invention in the name of:

AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

\* \* \* \* \*

The present invention relates to hydrophilic porous membranes and a process for preparing them, said membranes having a high water permeability, being easily wettable by water, and in the wet state they show a much lower gas permeability than the not wetted membrane with water.

More specifically the membranes of the present invention comprise an inert porous support, preferably based on fluorinated polymers comprising a fluorinated ionomer, preferably having  $\text{-SO}_3\text{H}$  functions.

The membranes of the invention, being characterized by a high water permeability, are particularly suitable to the use in separation processes, for example microfiltration, ultrafiltration and iperfiltration processes of aqueous solutions, in pervaporation processes for example to dehydrate wet gases.

It is known that the membranes at present used in separation processes are based on hydrogenated polymers. The drawback of these membranes is that they are difficult to be cleaned and to be regenerated once used. Besides it is well known that the ultrafiltration membranes when used in the medical field, for example for dialysis, must have as an

essential feature the absence of release of harmful substances. Besides said membranes must be easily sterilizable without degradation. To overcome these drawbacks it is known in the prior art to use membranes based on fluorinated polymers, for example PVDF (polyvinylidene fluoride) or PTFE (polytetrafluoroethylene), obtained by specific processes to obtain the necessary porosities. However, due to the high hydrophobicity of these materials, especially in the PTFE case, the water permeability is extremely reduced. To increase the water permeability it is known to carry out surface treatments of the membranes to reduce the material hydrophobicity. However even with these surface treatments the membranes show a low water permeability.

Furthermore said treatments confer to the membrane a temporary hydrophilicity. This means that when the membrane dehydrates, it loses the hydrophilic properties (the so called dewetting phenomenon) and it is necessary to repeat the complex treatment to render again the membrane hydrophilic.

At this purpose see USP 6,179,132, wherein a porous membrane for filtration is described which comprises a porous perfluoropolymer substratum having the surface completely modified by a perfluorocarbon copolymer directly bound to the substratum, the perfluorocarbon copolymer having hydrophilic groups directly wettable at contact with water. In said patent

it is stated that the perfluoropolymer surface is made from hydrophobic to hydrophilic without compromising the substratum inertia and without meaningfully decreasing the substratum porosity. The copolymer is deposited on the perfluoropolymer from a substantially aqueous solution to obtain a perfluoropolymer surface directly wettable with water. This directly wettable surface modified according to the process described in said patent differs from the surfaces described in the prior art treated with perfluorocarbon polymers, deposited from a solution of water and an organic solvent or of an organic solvent alone, since these latter surfaces are not directly wettable at contact with water. Besides the above described surfaces modified according to the prior art require a complex pretreatment (organic solvent or shear) to allow the surface wetting with water. The porous membranes of said patent do not show the dewetting phenomenon. The support surface according to said patent is not coated by a coating but it is only modified.

Said membranes show water permeability, however this is not sufficiently high for the use in the filtration field as required in this sector (see comparative Examples).

Also in the pervaporation processes the membranes used to dehydrate wet gases must show high water permeability and a low permeation to gases when they come into contact with humid

gases. For these applications the Nafion®-based membranes are used. However the drawback of these membranes is the low water permeability. Therefore the industrial plants require membranes having a high surface and consequently they must have large sizes. This represents a drawback from both the industrial and economic point of view.

The need was felt to have available hydrophilic membranes having an improved water permeability without showing the dewetting phenomenon with respect to the membranes of the prior art.

It has been surprisingly and unexpectedly found by the Applicant that it is possible to solve the above mentioned technical problem by the membranes described hereinafter.

An object of the present invention are porous hydrophilic membranes comprising a porous inert support on which an ionomer is deposited, said membranes characterized in that they have a water permeability higher than  $1 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ , preferably higher than  $10 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ , more preferably higher than  $100 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ , still more preferably higher than  $500 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ ; the ionomer being under amorphous form and having the hydrophilic group in the acid form.

The water permeability is determined according to the following test: the membrane is placed on a metal plate having a diameter of 36 mm, with holes having a diameter of 0.5 mm

and permeability higher than  $500,000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ , placed at the base of a vertical cylinder; 130 ml of deionized and distilled water are poured into the metal cylinder; the cylinder is closed and the internal pressure is regulated by feeding nitrogen, carrying out 4 permeation experiments at the pressures of 0.5, 1, 1.5 and 2 Atm, respectively, maintaining the pressure constant during each experiment and operating so that at the end a water head remains above the membrane; the flow-rate and then the flow for each pressure value are determined; the water volume collected for time unit for membrane surface unit and for pressure unit is determined reporting the obtained flows and the corresponding pressures in a diagram and determining the slope of the straight line, which represents the permeability, passing through the origin point which gives the minimum mean square deviation with respect to the experimental points. The used membranes are bistretched PTFE-based Goretex<sup>®</sup> having a porosity of 0.2 microns (pore average size), a thickness of 40 microns, commercialized by Gore<sup>®</sup> Germany, treated according to the process of USP 6,789,132 or according to the process of the present invention or of the comparative Examples, the membrane having a thickness of about 40 microns.

It has been found by the Applicant that on the inert porous supports of the invention the ionomer is distributed

under the form of coating on the external surfaces and on the inner walls which define the membrane interstices. S.E.M photographs show that the support porous structure even after the treatment according to the present invention remains substantially unchanged when the ionomer amount forming the coating is lower than about 20% by weight (see Figs. 1A, 1B and 3A). When a membrane uses as a support a bistretched PTFE, the ionomer places itself uniformly and homogeneously on all the single fibrils and knots forming the support structure.

Depending on the kind of filtration, it can be useful to control the membrane porosity, for example to control the cut-off thereof. Therefore the porous membranes of the invention can have the pores partially or totally occluded to gases when the membrane is not wetted, provided that there is a water permeability value higher than the above mentioned limit. The gas occlusion entity depends on the ionomer amount deposited on the support. The gas occlusion is determined according to ASTM 0726-58 and is expressed as Gurley number. When the Gurley number is higher than 10,000 the membrane when it is not wetted is totally occluded to gases.

To obtain porous membranes with pores completely occluded to gases, the membrane must contain an ionomer amount higher than about 30% by weight with respect to the weight of the

membrane (support + ionomer).

The porous membranes with partially occluded pores to gases contain an ionomer amount lower than about 20% by weight. The minimum amount of ionomer which can be used for the membranes partially occluded to gases can also be very low, even of the order of about 0.5% by weight.

Membranes having a very high permeability contain a deposited ionomer amount from 0.5 to 10% by weight (support + ionomer).

The Applicant has found that between 20% and 30% by weight of ionomer it is possible to find membranes both partially and totally occluded to gases. According to a not binding theory this zone could be defined a transition zone.

It has been found that porous membranes not completely occluded to gases, when not wetted, appear opaque. It has been surprisingly found that said membranes at contact with water become much more transparent than those described in the prior art and they show a much lower permeability to gases with respect to when they are opaque.

As porous support, any porous inert material able to give the membrane the suitable mechanical properties can be used. More preferably a porous support based on (per)fluoropolymers is used for their high chemical inertia, still more preferably, porous membranes of PTFE, preferably bistretched,



are used.

The ionomers are (per)fluorinated polymers, preferably having  $\text{-SO}_3\text{H}$  and/or  $\text{-COOH}$  functionality, preferably  $\text{-SO}_3\text{H}$ , and an equivalent weight such as to result amorphous. The preferred ionomers comprise:

- (A) monomeric units deriving from one or more fluorinated monomers containing at least an ethylene unsaturation;
- (B) fluorinated monomeric units containing functional groups transformable into hydrophilic groups, preferably  $\text{-SO}_2\text{F}$  and/or  $\text{-COOR}$ ,  $\text{-COF}$ , wherein R is a  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  alkyl radical or a  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  aryl radical, in such an amount to give the above indicated equivalent weight, the functional groups being converted into hydrophilic groups, preferably into  $\text{-SO}_3\text{H}$  and/or  $\text{-COOH}$  groups in the final membrane when the functional groups were  $\text{-SO}_2\text{F}$  and/or  $\text{-COOR}$ ,  $\text{-COF}$ .

Preferably the fluorinated monomers of type (A) are selected from:

- vinylidene fluoride (VDF);
- $\text{C}_2\text{-C}_8$  perfluoroolefins, preferably tetrafluoroethylene (TFE);
- $\text{C}_2\text{-C}_8$  chloro- and/or bromo- and/or iodo-fluoroolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene;
- $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$  (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein  $\text{R}_f$

is a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (per)fluoroalkyl, for example trifluoromethyl, bromodifluoromethyl, pentafluoropropyl;

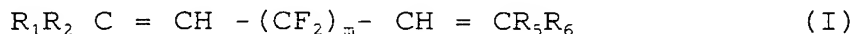
- CF<sub>2</sub>=CFOX perfluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> perfluoro-oxyalkyl having one or more ether groups, for example perfluoro-2-propoxy-propyl.

Preferably the fluorinated monomers of type (B) are selected from one or more of the following:

- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;
- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F  
wherein X = Cl, F or CF<sub>3</sub>; n = 1-10;
- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F
- F<sub>2</sub>C=CF-Ar-SO<sub>2</sub>F wherein Ar is an aryl ring;
- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-COF
- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CFX-COF

wherein X = Cl, F or CF<sub>3</sub>; n = 1-10.

Optionally the fluorinated ionomers of the invention can contain from 0.01 to 5% by moles of monomeric units deriving from a bis-olefin of formula:



wherein:

m = 2-10, preferably 4-8;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, equal to or different from each other, are H or C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl groups.

The introduction as comonomer of the bis-olefin of for-

mula (I), having a number of unsaturations higher than the unit, is advantageous since said comonomer has the function to pre-crosslink the ionomer during the polymerization. The bis-olefin introduction has the advantage to increase the length of the primary chains forming the final reticule.

The (per)fluorinated ionomers can optionally be crosslinked. This is useful to control the membrane porosity to liquids and the occlusion to gases. In fact crosslinking allows to increase the ionomer amount which coats the support walls.

Crosslinking can take place both by ionic and radical route. A mixed crosslinking can also be used. Preferably crosslinking takes place by peroxy route, wherefore the ionomers must contain radical attack sites in the chain and/or in end position of the macromolecules, for examples iodine and/or bromine atoms. The radical crosslinking can take place also on the carbon atoms of the bis-olefin when the ionomer contains said unit.

Crosslinking of ionic type takes place according to known methods of the prior art of ionomers. For example for sulphonic ionomer crosslinking, a crosslinking agent is added which allows the reaction between two  $-SO_2F$  groups. See patent WO 99/38,897.

Preferably the fluorinated ionomers of the invention com-

prise:

- monomeric units deriving from TFE;
- monomeric units deriving from  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ;
- monomeric units deriving from the bis-olefin of formula (I);
- iodine atoms in terminal position.

As regards the introduction in the chain of such iodine and/or bromine atoms, it can be carried out by addition, in the reaction mixture, of brominated and/or iodinated "cure-site" comonomers, such as bromo and/or iodo olefins having from 2 to 10 carbon atoms (as described for example in USP 4,035,565 and USP 4,694,045), or iodo and/or bromo fluoroalkylvinylethers (as described in USP 4,745,165, USP 4,564,662 and EP 199,138), in such amounts whereby the content of "cure-site" comonomers in the final product is generally in the range 0.05-2 moles per 100 moles of the other basic monomeric units.

Alternatively or also in combination with cure-site comonomers it is possible to introduce end iodine and/or bromine atoms by addition to the reaction mixture of iodinated and/or brominated chain transfer agents, such, for example, the compounds of formula  $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$ , wherein  $\text{R}_f$  is a (per)fluoroalkyl or a (per)fluorochloroalkyl group having from 1 to 8 carbon atoms, while  $x$  and  $y$  are integers comprised between 0 and

2, with  $1 \leq x+y \leq 2$  (see for example USP 4,243,770 and USP 4,943,622). It is also possible to use as chain transfer agents iodides and/or bromides of alkaline or alkaline-earth metals, according to USP 5,173,553.

Preferably the crosslinking of radical type uses ionomers containing units of the bis-olefin of formula (I) and iodine in the end position.

When the sulphonic ionomer of the invention is crosslinked by radical route, it is used a crosslinking temperature in the range 100°C-300°C, depending on the type of the used peroxide, by addition of a suitable peroxide able to generate radicals by heating. Generally, the peroxide amount is in the range 0.1%-10% by weight with respect to the polymer. Among them it can be mentioned: dialkylperoxides, such as for example di-terbutyl-peroxide and 2,5-dimethyl-2,5-di(terbutylperoxy)hexane; dicumyl peroxide; dibenzoyl peroxide; di-terbutyl perbenzoate; di-1,3-dimethyl-3-(terbutylperoxy)butylcarbonate. Other peroxidic systems are described, for example, in patent applications EP 136,596 and EP 410,351.

Furthermore it can be added before crosslinking:

- (a) a crosslinking co-agent, in an amount in the range 0.5-10%, preferably 1-7% by weight with respect to the polymer; among them, we can mention: triallyl-cyanurate; triallyl-isocyanurate (TAIC); tris(diallylamine)-s-tria-

zine; triallylphosphite; N,N-diallyl-acrylamide; N,N,N',N'-tetraallyl-malonamide; trivinyl-isocyanurate; 2,4,6-trivinyl-methyltrisiloxane; N,N'-bisallylbicyclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefin of formula (I), triazine;

- (b) a metal compound, in amounts in the range 1-15%, preferably 2-10%, by weight with respect to the polymer, selected from oxides or hydroxides of divalent metals, such as for example Mg, Zn, Ca or Pb, optionally combined with a weak acid salt, such as for example stearates, benzoates, carbonates, oxalates or phosphites of Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) other conventional additives, such as thickeners, pigments, antioxidants, stabilizers and the like;
- (d) inorganic or polymeric reinforcing fillers, preferably PTFE, optionally fibrillable PTFE. Preferably fillers have sizes from 10 to 100 nm, preferably 10-60 nm.

An essential feature of the invention is that an amorphous ionomer is used to allow an uniform coating of all the microstructures which form the support pores.

By amorphous ionomers, those showing a substantial absence of crystallinity are meant. For example at the X rays diffraction analysis of the specimen, the crystallinity peak(s) must be absent, in particular the peak at  $18^\circ$  at  $2\theta$

must be absent (see the Examples). It is however allowed according to the present invention the presence of a residual crystallinity lower than 5%, preferably lower than 1%, and anyway such that the water permeability is not lower than the above indicated limit. In this case the crystallinity is calculated as indicated in the Examples.

The membrane porosity, in addition to the crosslinking as above indicated, can also be controlled by adding in the composition one or more (per)fluoropolymers. Amorphous or crystalline (per)fluoropolymers can be mentioned, the amorphous ones being different from the ionomer of the membrane of the invention, such as for example a (per)fluoro-elastomer, such as copolymers TFE/(per)fluorovinylethers, TFE/VDF/HFP and/or (per)fluorovinylethers; among the crystalline ones, PVDF, PFA, MFA, FEP optionally modified with vinylethers, PTFE can be mentioned. Preferably the (per)fluoropolymers are of crystalline ionomeric type.

Porous membranes, preferably having pores not completely occluded to gases are particularly suitable to be used in separation processes, for example in microfiltration and ultra-filtration processes of aqueous solutions, in pervaporation processes for example to dehydrate humid gases.

Due to the high water permeability of the membranes of the invention, with respect to the membranes of the prior art,

smaller membrane surfaces are required and therefore cheaper plants. This represents a remarkable advantage from the industrial point of view obtainable with the membranes of the invention.

Porous membranes having pores completely occluded to gases are particularly suitable for iperfiltration and/or reverse osmosis processes.

When the membranes of the invention are used for hot filtrations, at temperatures higher than the room one and up to 150°C in the presence of an aqueous solution flow, the fluorinated ionomers of the invention are preferably used in crosslinked form and step d) of the process as mentioned below is carried out. When the membranes of the invention are used at room or lower temperature, step d) of the process indicated below may not be carried out.

A further object of the present invention is a process for preparing a hydrophilic porous membrane, comprising a porous support formed by a (per)fluorinated polymer, and amorphous (per)fluorinated ionomers, containing hydrophilic groups, preferably having  $-SO_3H$  or  $-COOH$  functionality, said process comprising the following steps:

- a) impregnation of the porous support formed by the (per)fluorinated polymer, with a (per)fluorinated ionomer having hydrolyzable groups, preferably  $-SO_2F$ ,  $-COOR$ ,  $-COF$ .



wherein R is a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radical or a C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl radical, using a solution of the ionomeric compound in fluorinated organic solvent at a concentration in the range 1-20% by weight, preferably 4-20% by weight till obtaining a membrane having the pores substantially filled by the ionomeric solution, the impregnation is carried out at temperatures comprised between the room temperature and 120°C, preferably between 15°C and 40°C; the so impregnated membrane is subjected to thermal treatment at temperatures from 50° to 200°C, preferably from 120° to 160°C till substantial removal of the solvent and obtainment of a substantially transparent membrane; optionally step a) is repeated until the membrane appears substantially transparent;

- b) treatment of the membrane obtained in a) with inorganic strong, preferably aqueous, alkales, i.e. bases which are completely dissociated in water, to obtain the conversion of the functional groups into hydrophilic groups, preferably from -SO<sub>2</sub>F into -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and of the -COOR, -COF groups into -COO<sup>-</sup> groups;
- c) treatment of the membrane obtained in b) with inorganic strong acids, i.e. acids which are completely dissociated in aqueous solution, obtaining the (per)fluorinated ionomer in acid hydrophilic form;

d) optionally treatment with water at temperatures in the range 50°C-100°C, optionally repeated, until removal of the ionomer excess and neutral pH of the washing waters.

In step a) the used fluorinated organic solvent must be such to allow the complete dissolution of the fluorinated ionomer at the indicated concentrations. The preferred solutions are those having a viscosity which allows the best impregnation. Examples of said solvents are methylperfluorobutylether, perfluorohexane, perfluoroheptane. Besides the used solvent in step a) must have a boiling point at room pressure lower than 180°C, preferably lower than 120°C.

At the end of step a) the membrane can appear opaque or transparent. This depends on the solution viscosity, on the impregnation temperature and on the thermal treatment temperature. Step a) is repeated one or more times until a transparent membrane is obtained.

In step b) the used strong alkales are preferably the hydroxides of the Group Ia metals. Generally temperatures are used such as to obtain a sufficiently rapid conversion of the ionomer functional group. The temperatures used in step b) depend on the base concentration and on the nature of the ionomer functional group. For example in the case of (per)-fluorinated ionomers having -SO<sub>2</sub>F functionality, a temperature in the range 20°-80°C, preferably 50°-80°C, is used so that

the treatment times are generally comprised between 2 and 4 hours.

At the end of step b) the ionomer must not show non hydrolyzed functional groups any more. When the ionomer functional groups are  $-\text{SO}_2\text{F}$ , it must be verified that the  $-\text{SO}_2\text{F}$  groups are no longer present in the membrane. This control can for example be carried out by IR spectroscopy (signal of the  $-\text{SO}_2\text{F}$  group at  $1470\text{ cm}^{-1}$ ). If the treatment with strong alkales is carried out on the ionomer having  $-\text{COOR}$  functionality, the ester hydrolysis can be followed with the methods known to the skilled in the field, until disappearance of the  $-\text{COOR}$  groups.

Preferably at the end of step b) washings with water are carried out till obtaining a neutral pH of the washing waters.

In step c) the treatment with strong acids leads to the complete substitution of the salified groups in the corresponding acid groups and it can be followed by titrating at intervals the membrane with a suitably diluted titrated soda solution. The temperature at which step c) is carried out is not critical, but preferably one operates at room temperature. The strong acids commonly used are  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ .

At the end of step c), step d) is preferably carried out until a neutral pH of the washing waters is obtained. In practice for additional washings with water the membrane weight remains constant and does not release ionomer any

longer. Generally said treatment is carried out for a time comprised between about 5 minutes and 4 hours.

The membranes obtainable with the process of the invention, as said above, show a substantially homogeneous coating on the whole internal and external surface of the porous support. The ionomer amount which remains under the form of coating is lower than about 20%, generally of the order from 5 to 10% with respect to the total weight ionomer + support. These porous membranes show the maximum water permeability. At the end of step d) the membranes of the invention appear transparent until they are wetted with water. By leaving the membrane at air, this quickly dehydrates (some minutes) and becomes opaque. Under this form the membrane is remarkably gas permeable. However the opaque membranes, unexpectedly, at contact with water become transparent again in a very short time. Therefore the membranes of the invention do not show the dewetting phenomenon as above described.

Optionally in step a), if one wants the ionomer to be crosslinked, crosslinking agents (a) are added to the impregnation solution in a) (see above). For example, for the peroxidic crosslinking, peroxides and crosslinking coagents are added and the ionomer that contains attack sites (see above) and crosslinking is carried out after the impregnation a), working at temperatures from 100° to 300°C. For example

crosslinking can take place in the oven wherein the thermal treatment is carried out as mentioned in step a); or inserting the membrane between two PTFE sheets, each having a thickness of about 100 microns, and carrying out the membrane crosslinking in press at temperatures between 100°C and 300°C; or in a closed autoclave at the same temperatures. At the end of the crosslinking if the membrane is not transparent, step a), comprising the crosslinking, is repeated. When in step a) crosslinking is used, the thermal treatment indicated at the end of step a), which is carried out in this case after the crosslinking step, is optional. With crosslinking, the ionomer amount in excess which is then removed in step d) is reduced.

The membranes obtainable by carrying out the crosslinking show a water permeability lower than the porous non-cross-linked ones, and this depends on the crosslinking entity. As extreme limit, membranes completely occluded to gases are obtained. However unexpectedly said membranes occluded to gases still show a good water permeability, higher than the above mentioned values. By the crosslinking process, the membrane porosity and therefore the water permeability can be controlled. When the control of the porosity is carried out not by crosslinking but by the addition of an amorphous or crystalline (per)fluoropolymer, being if amorphous different from the ionomer used in the membrane, as indicated above, at

the end of step d), the (per)fluoropolymer is added dissolved in a solvent wherein it is soluble. Methods known in the prior art are used. For example if the (per)fluoropolymer is a crystalline ionomer as impregnation solution a hydroalcoholic solution from which the alcohol is preferably removed before impregnation, can be used. See patent USP 6,179,132. Porous membranes having partially occluded pores and hydrophilic functions, preferably under the form of salts, for example  $\text{SO}_3\text{Li}$ , can be used to prepare electrodes and separators for electrochemical applications, for example in lithium batteries.

The following Examples illustrate with non limitative purposes the invention.

#### **EXAMPLES**

##### Determination of the membrane water permeability

The membrane is set at the base of a vertical cylinder, supported by a porous metal plate with holes having diameter of 0.5 mm, the plate having diameter of 36 mm and permeability higher than 500,000  $\text{l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ . The permeability of the metal plate is therefore such that the resistance opposed to the water flow is insignificant with respect to that of the membrane. The membrane is positioned in the measurement device so that it results quite flat and it is not stressed by the applied pressures. In the metal cylinder, above the membrane,

130 ml of deionized and distilled water are poured. The cylinder is closed and the internal pressure is regulated by feeding nitrogen. The pressure is read on a manometer and it is maintained constant at the predetermined value by using a reducer. The water which permeates through the membrane is collected in a container placed under the cylinder. One operates so that at the end of the experiment 30 ml of water remain above the membrane, to avoid that it dehydrates. The flow-rate is determined by the weighing of the collected water and by the employed time. By dividing the flow-rate by the surface of the porous septum, the flow is determined. Measurements at 0.5, 1, 1.5 and 2 Atm, corresponding to 50 KPa, 101 KPa, 150 KPa and 202 KPa, respectively, are carried out. The measurements are carried out when the membrane operates under stationary conditions, i.e. when the water flow and the pressure exerted on the liquid assume constant values in the time. Then the water permeability is determined, i.e. the volume collected in the unit of time, for unit of membrane surface and for unit of pressure. This parameter is determined calculating the slope of the straight line obtained by reporting in a cartesian diagram the flow in function of the pressure. The slope of the straight line passing through the origin point is calculated which gives the minimum mean square deviation with respect to the experimental values of the flows

measured at the pressures of 0.5, 1, 1.5 and 2 atm.

Determination of the permeability to air (Gurley number)

The Gurley test of permeability to air measures the time in seconds necessary to obtain the flowing of 100 ml of air under a pressure corresponding to that exerted by a 12 cm water column through a membrane having a surface of 6.45 cm<sup>2</sup> (1 sq. inch). The measure is carried out in a Gurley type porosimeter (ASTM 0726-58). The specimen is fixed above the instrument cylinder and fastened among the sealing plates. The cylinder is then let softly go down. The automatic chronometer, joined to a photoelectric cell, is used to record the time (seconds) necessary to the discharge from the cylinder of the above mentioned air volume through the membrane. This time is indicated as Gurley number.

Determination of the ionomer amount in the invention membrane

The ionomer amount now present in the tested specimen is calculated by weighing, knowing the initial weight of the membrane.

Saline rejection

The equipment is the same used for the test of water permeability and the the test preparation is the same. Above the membrane 130 ml of a saline solution at a known concentration are placed. The cylinder is then closed and the internal pressure controlled by nitrogen.



The pressure is maintained constant at the predetermined value, which must be higher than the value of the osmotic pressure of the saline solution, using a reducer and measuring the pressure by a manometer. The solution which passes through the membrane is collected in a container placed under the cylinder. After having discarded a first aliquot of 8 ml of the passed solution, a second aliquot of the same volume is collected for the determination. The saline concentration of the solution which has passed through the membrane is determined by conductimetric way by a calibration straight line. The saline rejection is calculated by the following formula:

$$\text{Rejection \%} = 100X(1-M_p/M_i)$$

wherein  $M_p$  is the molarity of the passed solution and  $M_i$  the molarity of the initial solution introduced into the vessel.

#### Determination of the crystallinity of the ionomers

The compound is prepared for the analysis by moulding a specimen having a thickness of 0.3 mm, using a suitable stencil, between two steel plates coated with PTFE at 250°C and applying a load of 16,000 kg for one minute. The specimen is quickly cooled and treated a second time under the above described conditions furtherly lowering the thickness. At the end the specimen is let slowly cool in the press. X-ray diffraction analyses are carried out on the specimen to verify

if the ionomer shows the crystallinity peak, identified by the peak at  $18^\circ$  in  $2\theta$ . If the crystallinity peak is absent the ionomer is amorphous. According to the present invention an ionomer which shows a crystallinity degree lower than 5% is also considered amorphous, said per cent crystallinity degree being calculated by the per cent ratio between the peak area at  $18^\circ$  divided by the peak areas at  $18^\circ$  and  $16.5^\circ$ :

$$\frac{A_{18^\circ}}{A_{18^\circ} + A_{16.5^\circ}} \times 100$$

wherein:

$A_{18^\circ}$  is the peak area at  $18^\circ$  in  $2\theta$

$A_{16.5^\circ}$  is the peak area at  $16.5^\circ$ , which identifies the amorphous phase.

For the calculation of each area two Lorentz curves have been used since the two peaks are partially overlapped.

#### S.E.M. + E.D.S. analyses

The specimens are coated with carbon to render them conductors and they are examined by S.E.M. (Scanning Electron Microscope) interfaced by E.D.S. system (Energy Dispersive System), which allows to obtain both the image and the qualitative spectrum of the inorganic elements present on the surface of the specimen itself.

The used S.E.M. instrument is of the Cambridge Instruments Stereoscan® 120 type, the E.D.S. instrument is of the

Link\* Analytical eXL type.

#### EXAMPLE 1

##### Preparation of an ionomer having equivalent weight 461 g/moles

In a 2 litres autoclave, the following reactants are introduced:

- 800 ml of demineralized water;
- 78 g of the monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 240 g of an aqueous solution at 5% by weight of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with ammonium having the following formula:  
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  wherein  $n/m = 10$ , with average molecular weight 527;
- 7 ml of a solution at 33% by volume of an iodinated transfer agent of formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  dissolved in the perfluoropolyether solvent Galden\* D02;
- 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  dissolved in perfluoropolyether solvent Galden\* D02.

The mixture, maintained under stirring at 700 rpm, is brought to the temperature of 50°C. Then 100 ml of an aqueous solution at a concentration of 80 g/l of ammonium persulphate (APS) are fed into the autoclave. The pressure is brought to 3 absolute atm by introducing TFE. The reaction starts after 8 min. The pressure is maintained at 3 absolute atm (303 kPa)

by feeding TFE. During the polymerization 12 g of the sulphonic monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  and 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in the solvent Galden® D02 are added for each 6 g aliquot of fed TFE. The total amount of fed TFE into the reactor is 90 g. The reaction is stopped after 312 min from the starting by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 23% by weight. The latex is coagulated by freezing, the polymer is separated from the mother liquors and dried at 100°C for 16 h at room pressure. The copolymer composition determined by NMR is the following as per cent by moles: 64.4% of TFE and 35.6% of sulphonic monomer, corresponding to an equivalent weight of 461 g/moles. The content by weight of iodine in the ionomer, measured by X-ray fluorescence (XRF), is of 0.36%.

The ionomer is amorphous since at the X-ray analysis it does not show the crystallinity peak as above defined.

#### EXAMPLE 2

Preparation of a non-crosslinked porous membrane with an ionomer content of Example 1 in an amount of 8% by weight

1.71 g of the ionomer having equivalent weight 461 g/moles are dissolved in 34 g of methylperfluorobutylether (HFE® 7100). The so prepared ionomer solution is used to

impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$ , average pore diameter (porosity) of 0.2  $\mu\text{m}$  and weight of 91 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is impregnated with the solution on each side depositing thereon a solution head. Subsequently it is vertically set for some seconds to remove the impregnating solution excess from the surface and then put in a stove at 140°C for 10 min. The impregnation step, including the passage in stove, is repeated three times, obtaining a transparent membrane.

The membrane is activated, i.e. the polymer sulphonyl groups  $\text{SO}_2\text{F}$  are transformed into acid sulphonic groups  $\text{SO}_3\text{H}$ , by treating the membrane for 4 h at 70°C in an aqueous KOH solution at 10% by weight, washing the membrane in demineralized water, treating the membrane for 16 h at room temperature in an aqueous HCl solution at 20% by weight and lastly washing with demineralized water.

The membrane is then kept in demineralized water for 1 h at 100°C, the water is removed and the membrane dried in a stove at 110°C.

The membrane, white-coloured at the dry state, becomes transparent at contact with the water. It weighs 99 mg; therefore it contains 8 mg of ionomer, which corresponds to 8% of the membrane weight.

- Gurley number: 140 s.
- Water permeability: 2042 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

### EXAMPLE 3

#### Preparation of an ionomer having equivalent weight 588 g/moles

In a 2 litre autoclave, the following reactants are introduced:

- 850 ml of demineralized water;
- 74 g of the monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 240 g of an aqueous solution at 5% by weight of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with ammonium having the following formula:  
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  wherein  $n/m = 10$ , with average molecular weight of 527;
- 13 ml of a solution at 33% by volume of an iodinated transfer agent of formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in a perfluoropolyether solvent Galden® D02;
- 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in a perfluoropolyether solvent Galden® D02.

The mixture, maintained under stirring at 700 rpm, is brought to the temperature of 60°C. Then 50 ml of an aqueous solution at a concentration of 8 g/l of ammonium persulphate (APS) are fed into the autoclave. The pressure is brought to 6 absolute atm (606 KPa) by introducing TFE. The reaction

starts after 2 min. The pressure is maintained at 6 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 19 g of the sulphonic monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  and 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in the solvent Galden® D02 are added for each 9 g aliquot of fed TFE. The total amount of fed TFE into the reactor is 180 g. The reaction is stopped after 221 min from the starting, by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 25% by weight. The latex is coagulated by freezing, the polymer is separated from the mother liquors and dried at 100°C for 16 h at room pressure. The copolymer composition determined by NMR is the following as per cent by moles: 75.5% of TFE and 24.5% of sulphonic monomer, corresponding to an equivalent weight of 588 g/moles. The content by weight of iodine in the ionomer, measured by X-ray fluorescence (XRF), is of 0.55%.

The ionomer is amorphous since at the X-ray analysis it does not show the crystallinity peak.

#### EXAMPLE 4

##### Preparation of a crosslinked porous membrane with an ionomer content of Example 3 equal to 16% by weight

1.32 g of ionomer having equivalent weight 588 g/moles are dissolved in 26 g of methylperfluorobutylether (HFE®

7100). To 7.13 g of the so prepared solution, 0.38 g of a crosslinking agent solution, obtained by mixing 6.8 g of Luperox 101 (2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane), 14.9 g of bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  and 63.9 g of HFE<sup>®</sup> 7100 are added. The so obtained solution of the ionomer and crosslinking agents is divided in two aliquots which are used to impregnate respectively each side of the porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$ , average pore diameter (porosity) of 0.2  $\mu\text{m}$  and weight of 86 mg, previously set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The solvent is let evaporate at the air and the membrane is transferred inside a closed metal vessel, so as to prevent the removal of the crosslinking agents, which is put between two plates of a press at the temperature of 170°C for 15 min to obtain the ionomer crosslinking. After the crosslinking process the membrane is taken away from the frame. It appears transparent and weighs 404 mg.

The transformation of the polymer sulphonyl groups  $\text{SO}_2\text{F}$  into acid sulphonic groups  $\text{SO}_3\text{H}$  is carried out as in Example 2 except that the acidification time is reduced to 4 hours and the membrane is lastly maintained in demineralized water for 1h at 85°C and dried in a stove.

The membrane, white-coloured at the dry state, becomes transparent at contact with the water. It weighs 102 mg, it



contains therefore 16 mg of ionomer corresponding to 16% of the total weight (ionomer + PTFE porous support).

- Gurley number: 479 s.
- Water permeability: 241 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

The specimen has been analyzed by S.E.M. obtaining the photography reported in Figure 1A.

For comparison, the bistretched PTFE specimen used for obtaining the membrane has been analyzed with the same S.E.M. method (Figure 1B).

It is noticed that the ionomer has coated in a continuous way the PTFE knot and fibril structure. In the membrane structure it is possible to still distinguish the PTFE knot and fibril structure.

The E.D.S analysis respectively of the specimen and of the bistretched PTFE has been reported in Figures 2A and 2B respectively.

In both the fluorine peak is observed at about 0.7 KeV and in the E.D.S. spectrum of the membrane the peak at about 2.4 KeV corresponding to the sulphur peak.

It is to be noted that the sulphur peak shows, as said, only the surface part of the total amount of ionomer present in the membrane, which in this case corresponds to a total ionomer amount of 16%.

EXAMPLE 5Preparation of a crosslinked porous membrane containing an ionomer amount of Example 3 equal to 33% by weight

2.85 g of ionomer having equivalent weight 588 g/moles are dissolved in 28.5 g of methylperfluorobutylether (HFE<sup>®</sup> 7100). To 11.5 g of the so prepared solution, 0.51 g of a crosslinking agent solution are added, obtained by mixing 6.8 g of Luperox 101 (2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane), 14.9 g of bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  and 63.9 g of HFE<sup>®</sup> 7100.

The so prepared solution of ionomer and crosslinking agents is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$  and weight of 68 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is impregnated with the solution on each side depositing thereon a solution head. Subsequently it is vertically set for some seconds to remove the excess of the impregnating solution from the surface. It is then taken away from the frame, placed between two PTFE sheets having a thickness of 250  $\mu\text{m}$  and put in a press at 170°C for 15 min to obtain the ionomer crosslinking.

- Gurley number: 326 s.
- Water permeability: 10 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

EXAMPLE 6

Preparation of an ionomer having equivalent weight 524 g/moles

In a 2 litre autoclave, the following reactants are introduced:

- 850 ml of demineralized water;
- 74 g of the monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 240 g of an aqueous solution at 5% by weight of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with ammonium ion having the formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  wherein  $n/m = 10$ , with average molecular weight of 527;
- 6.5 ml of a solution at 33% by volume of an iodinated transfer agent of formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in a perfluoropolyether solvent Galden® D02;
- 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in a perfluoropolyether solvent Galden® D02.

The mixture, maintained under stirring at 700 rpm, is brought to the temperature of to 60°C. Then 50 ml of an aqueous solution at a concentration of 16 g/l of ammonium persulphate (APS) are fed into the autoclave. The pressure is brought to 5 absolute atm (505 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 14 min. The pressure is maintained at 5 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 17 g of the sulphonyl monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  and 2 ml

of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in the solvent Galden® D02 are added for each 8 g aliquot of fed TFE. The total amount of fed TFE to the reactor is 160 g. The reaction is stopped after 296 min from the starting, by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 25% by weight. The latex is coagulated by freezing, the polymer is separated from the mother liquors and dried at 100°C for 16 h at room pressure. The copolymer composition determined by NMR, as percentage by moles, is the following: 70.9% of TFE and 29.1% of sulphonic monomer, corresponding to an equivalent weight of 524 g/moles. The content by weight of iodine in the ionomer, measured by X-ray fluorescence (XRF), is of 0.30%.

The ionomer is amorphous since at the X-ray analysis the crystallinity peak is not noticed.

#### EXAMPLE 7

Preparation of a non-crosslinked membrane containing an ionomer amount of Example 6 in an amount equal to 29% by weight

29.9 g of ionomer having equivalent weight 524 g/moles are dissolved in 433 g of methylperfluorobutylether (HFE® 7100). The so prepared ionomer solution is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$ , porosity

(average pore diameter) of  $0.2\ \mu\text{m}$  and weight of 86 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is impregnated with the solution on each side depositing thereon a solution head. Subsequently it is vertically set for some seconds to remove the excess of impregnating solution from the surface and it is introduced in a stove at  $140^{\circ}\text{C}$  for 5 min. 1 ml of the impregnating solution is subsequently deposited on the membrane on each side, homogeneously distributed on the whole membrane surface. The partial evaporation of the solvent at the air is awaited and it is completed in a stove at  $140^{\circ}\text{C}$  for 5 min. The membrane appears transparent.

The membrane is activated, i.e. the polymer sulphonyl groups  $\text{SO}_2\text{F}$  are transformed into acid sulphonic groups  $\text{SO}_3\text{H}$ , by treating the membrane for 4 h at  $70^{\circ}\text{C}$  in an aqueous KOH solution at 10% by weight, subsequently washing in demineralized water, treating then for 4 h at room temperature in a HCl aqueous solution at 20% by weight and lastly washing in demineralized water.

The membrane is dried in a stove at  $100^{\circ}\text{C}$ . The membrane is transparent also at the dry state. The specimen weight is of 121 mg, it contains therefore 35 mg of ionomer corresponding to 29% of the total weight.

- Gurley number:  $> 10,000\ \text{s}$ .

- Water permeability: 14 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

#### EXAMPLE 8

Preparation of a non-crosslinked membrane containing an ionomer amount of Example 6 in an amount equal to 65% by weight

The ionomer impregnating solution having equivalent weight 524 g/moles in HFE 7100 prepared in Example 7 is used to impregnate a PTFE membrane equal to that of Example 7, set on a circular frame having the same sizes. The membrane is impregnated with the solution on each side depositing thereon a solution head. Subsequently it is vertically set for some seconds to remove the excess of the impregnating solution from the surface and then put in a stove at 140°C for 5 min. 1 ml of the impregnating solution is subsequently deposited on the membrane on each side, uniformly distributed on the whole membrane surface. The solvent is partially evaporated at the air and then it is transferred in a stove at 140°C for 5 min.

This treatment with 1 ml of impregnating solution and subsequent evaporation of the solvent is repeated a second time. The obtained specimen is transparent.

The membrane is activated by treating with the solutions and washings with water as described in the previous Example.

The membrane is dried in a stove at 100°C. The membrane is transparent also at the dry state. The specimen weighs 240

mg, therefore it contains 154 mg of ionomer corresponding to 65% of the membrane weight.

- Gurley number: > 10,000 s.
- Water permeability: 2 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

#### EXAMPLE 9

Preparation of a non-crosslinked membrane containing an ionomer amount of Example 6 in an amount equal to 75% by weight

The ionomer impregnating solution having equivalent weight 524 g/moles in HFE 7100 prepared in Example 7 is used to impregnate a PTFE membrane equal to that of Example 7, set on a circular frame having the same sizes. The membrane is impregnated with the solution on each side depositing thereon a solution head. Subsequently it is vertically set for some seconds to remove the excess of the impregnating solution from the surface and then put in a stove at 140°C for 5 min. 1 ml of the impregnating solution is subsequently deposited on the membrane on each side, uniformly distributed on the whole surface of the membrane. The solvent is partially evaporated at the air and then it is transferred in a stove at 140°C for 5 min.

This treatment with 1 ml of impregnating solution and subsequent evaporation of the solvent is repeated two more times. The obtained specimen is transparent.

The membrane is activated by treating with the solutions and washings with water as described in Example 7.

The membrane is dried in a stove at 100°C. The membrane is transparent also at the dry state. The specimen weighs 345 mg, therefore it contains 259 mg of ionomer corresponding to 75% of the membrane weight.

- Gurley number: > 10,000 s.
- Water permeability: 4 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

#### EXAMPLE 10

##### Preparation of an ionomer having equivalent weight 499 g/moles

In a 2 litre autoclave the following reactants are fed:

- 700 ml of demineralized water;
- 74 g of the monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 29 g of a microemulsion of fluoropolyoxyalkylenes previously obtained by mixing:
- 11.6 g of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with potassium having the following formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  wherein  $n/m = 10$ , and having average molecular weight 527;
- 5.8 g of a perfluoropolyether oil Galden® D02 of formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  wherein  $n/m = 20$  having average molecular weight 450;
- 11.6 g of water;
- 5.7 ml of a solution at 33% by volume of an iodinated



transfer agent of formula  $I-(CF_2)_6-I$  in a perfluoropolyether solvent Galden® D02;

- 1.5 ml of a solution 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$  in a perfluoropolyether solvent Galden® D02.

The mixture is maintained under stirring at 700 rpm and brought to the temperature of 50°C. Then 400 ml of an aqueous solution at a concentration of 20 g/l of potassium persulphate (KPS) are then fed into the autoclave and the pressure is brought to 3 absolute atm (303 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 3 min. The pressure is maintained at 3 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 12 g of the sulphonic monomer of formula  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2F$  and 1.5 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula  $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$  dissolved in the solvent Galden® D02 are added for each 12 g aliquot of fed TFE. The total amount of TFE fed to the reactor is 88 g. The reaction is stopped after 277 min from the starting, by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 25% by weight. The latex is coagulated by freezing, the polymer is separated from the mother liquors and dried at 100°C for 8 h at room pressure. The copolymer composition determined by NMR is the following as per cent by moles: 68.7% of TFE and 31.3% of sulphonic mo-

nomer, corresponding to an equivalent weight of 499 g/moles. The per cent content by weight of iodine in the ionomer, measured by X-ray fluorescence (XRF), is of 0.25%.

The ionomer is amorphous since at the X-ray analysis the crystallinity peak is absent.

#### EXAMPLE 11

Preparation of a non-crosslinked porous membrane containing an ionomer amount of Example 10 equal to 60% by weight.

30 g of the ionomer obtained in Example 10 are dissolved in 600 g of methylperfluorobutylether (HFE 7100). The so prepared ionomer solution is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$ , porosity as above defined equal to 0.2  $\mu\text{m}$  and weight of 90 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is vertically dipped into the solution, then extracted and vertically kept until the complete solvent evaporation.

Then it is dipped again in the solution in vertical position, extracted and vertically kept for some seconds to remove the excess of impregnating solution from the surface, and dried in a stove at 170°C for 10 min.

This second impregnation step is repeated for other two times, obtaining a transparent membrane.

The membrane is activated as described in Example 2. The membrane is dried in a stove at 120°C. The membrane is

transparent at the dry state too.

The specimen weighs 225 mg, therefore it contains 135 mg of ionomer (corresponding to 60% on the membrane weight, i.e. PTFE + ionomer).

The membrane is tested for the saline rejection using a NaCl solution 0,02M and a 2 bar pressure. The found molarity of the permeated product is 0.013 M, i.e. the 65% of the molarity of the solution which has been fed (rejection value = 35%).

- Gurley number: > 10,000 s.
- Water permeability: 1.5 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

#### EXAMPLE C (comparative)

##### Ionomer preparation having equivalent weight 735 g/moles

In a 2 litre autoclave the following reactants are fed:

- 1 l of demineralized water;
- 74 g of the monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 29 g of a microemulsion of fluoropolyoxyalkylenes previously obtained by mixing:
- 11.6 g of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with potassium having the formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  wherein  $n/m = 10$ , and having average molecular weight 527;
- 5.8 g of a perfluoropolyether oil Galden® D02 of formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  wherein  $n/m = 20$  having average

molecular weight 450;

- 11.6 g of water.

The mixture is maintained under stirring at 500 rpm and brought to the temperature of 50°C. Then 100 ml of an aqueous solution at a concentration of 20 g/l of potassium persulphate (KPS) are fed into the autoclave. The pressure is then brought to 6 absolute atm (606 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 23 min. The pressure is maintained at 6 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 12 g of the sulphonic monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  are added for each 11 g aliquot of fed TFE. The total amount of TFE fed to the reactor is 225 g. The reaction is stopped after 317 min from the starting by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 37% by weight. The latex is coagulated in a solution of nitric acid 1M, the obtained coagulum washed until neutrality of the washing waters.

The so obtained polymer is activated by transforming the sulphonyl groups  $\text{SO}_2\text{F}$  of the polymer into acid sulphonic groups  $\text{SO}_3\text{H}$ . The transformation is carried out by treating the polymer for 16 h at 80°C in KOH at 10%, washing until neutrality, treating at room temperature with HCl at 20% for 24h and lastly washing again until neutrality of the washing waters.

To determine the equivalent weight of the ionomer some

grams of the compound are titrated with a diluted titrated solution of NaOH. The equivalent weight is of 735 g/moles.

The ionomer spectrum obtained at X-ray analysis shows the crystallinity peak at  $18^\circ$  in  $2\theta$ . The calculated crystallinity degree is 10.2%.

EXAMPLE D (comparative)

Non-crosslinked porous membrane containing an amount of crystalline ionomer equal to 4.7% by weight prepared by using 47in the impregnation a crystalline ionomer in acid form applying it from an aqueous solution, according to USP 6,179,132.

Some grams of the polymer obtained in the comparative Example C, having equivalent weight 735 g/moles, are dissolved at a concentration of 3.5% by weight in a mixture formed by methanol, water and a fluoropolyether (H-Galden® B degree) in the ratios 85/11.6/3.4 by weight, according to the teaching of patent application EP 1,004,615. The so prepared ionomer solution is diluted three times its volume with water and maintained under vacuum at  $90^\circ\text{C}$ , periodically restoring the evaporated volume with water, so as to replace with water the non aqueous components of the solvent mixture used at the beginning, mainly methanol which is the main component. The residual methanol amount is determined by gaschromatography. After 6 hours the methanol results quantitatively removed. At

this point the addition of water is stopped and the ionomer solution is concentrated until having a concentration of 2.4% (measured by gravimetry). The so obtained ionomer aqueous solution appears limpid. It is used to treat a porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$ , average pore diameter of 0.2  $\mu\text{m}$  and weight of 85 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. On one side of the membrane a drop of isopropanol is deposited, which is homogeneously distributed on the membrane surface using the bulb of a polyethylene disposable pipette. The membrane becomes translucent, indicating an isopropanol penetration in the membrane pores. The same treatment is repeated on the other side of the membrane. Before the membrane becomes opaque, a drop of the aqueous solution of ionomer is deposited on the side of the membrane which has first been treated with isopropanol. It is distributed on the surface with the same above described technique. One continues to rub the membrane surface with the pipette bulb to avoid the formation of drops on the membrane surface.

Rubbing is prolonged until it is noticed that the ionomer solution does not tend any longer to withdraw in drops. One proceeds then to repeat the same treatment with the ionomer solution on the other side of the membrane. Both sides of the membrane are rubbed for further 6 minutes, i.e. until a thin

and homogeneous film is formed on the whole treated membrane surface. The membrane is then put in a stove at 140°C for 1 minute.

The membrane is white at the dry state and at contact with water it does not become completely transparent.

The so prepared specimen weighs 89 mg, i.e. it contains 3 mg of ionomer, corresponding to 3.4% based on the membrane weight (support + ionomer).

- Gurley number: 66 s.
- Water permeability: 0.2 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

The specimen was analyzed by S.E.M. obtaining the photography reported in Figure 3A.

By comparing the photography with that of the membrane specimen according to the invention (Figure 1A - Example 4), it is observed that the membrane obtained according to the comparative Example, although it contains an ionomer amount about 5 times lower than that of the invention (16%), shows a surface wherein the knot and fibril structure is recognizable with more difficulty. This means that the deposited ionomer amount has prevailingly coated the surface.

The E.D.S. analysis is reported in Figure 3B. The fluorine peak is noted at about 0.7 KeV, the sulphur peak at about 2.4 KeV. By comparing Figure 3B with Figure 2A, which represents the E.D.S. spectrum of the specimen of the

invention (Example 4), it is observed that the sulphur peak is higher in the membrane prepared according to the teachings of the prior art, even though the total amount of ionomer, as said, is lower than that present on the membrane according to the invention.

This analysis confirms the conclusions drawn from the comparison between the photographs of Figure 3A and of Figure 1A.

EXAMPLE E (comparative)

Ionomer preparation having equivalent weight 915 g/moles

In a 2 litre autoclave the following reactants are fed:

- 1.2 l of demineralized water;
- 88 g of the monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 35 g of a microemulsion of fluoropolyoxyalkylenes previously obtained by mixing:
- 14 g of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with potassium, having the formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  wherein  $n/m = 10$ , and having average molecular weight 527;
- 7 g of a perfluoropolyether oil Galden® D02 of formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  wherein  $n/m = 20$  having average molecular weight 450;
- 14 g of water.

The mixture is maintained under stirring at 500 rpm and



is brought to the temperature of 50°C. Then 120 ml of an aqueous solution at a concentration of 20 g/l of potassium persulphate (KPS) are fed into the autoclave. The pressure is then brought to 11 absolute atm (1111 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 30 min. The pressure is maintained at 11 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 15 g of the sulphonic monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  are added for each 20 g aliquot of fed TFE. The total amount of TFE fed to the reactor is 400 g. The reaction is stopped after 275 min from the starting by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 36% by weight. The latex is coagulated in a solution of nitric acid 1M, the obtained coagulum washed until neutrality of the washing waters.

The so obtained polymer is activated transforming the sulphonyl groups  $\text{SO}_2\text{F}$  of the polymer into acid sulphonic groups  $\text{SO}_3\text{H}$ . The transformation is carried out by treating the polymer for 16 h at 80°C in KOH at 10%, washing until neutrality, treating at room temperature with HCl at 20% for 24h and lastly washing again until neutrality of the washing waters.

To determine the equivalent weight of the ionomer some grams of the compound are titrated with a diluted titrated solution of NaOH. The equivalent weight is of 915 g/moles.

The ionomer spectrum obtained at X-ray analysis shows the

crystallinity peak at  $18^\circ$  in  $2\theta$ . The calculated crystallinity degree is 23.2%.

EXAMPLE F (comparative)

Non-crosslinked membrane containing an amount of crystalline ionomer equal to 66% by weight prepared by using in the impregnation a crystalline ionomer in acid form applying it from an hydroalcohol solution

The polymer having equivalent weight 915 g/moles obtained in the comparative Example E is dissolved at a concentration of 3.5% by weight in a mixture formed by methanol, water and a fluoropolyether (H-Galden® degree B) in the ratios 85/11.6/3.4 by weight, according to the teaching of the patent application EP 1,004,615.

The so prepared ionomer solution is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40  $\mu\text{m}$ , average pore diameter of 0.2  $\mu\text{m}$  and weight of 96 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is dipped in the solution and put in a stove at  $140^\circ\text{C}$  for 10 min. The impregnation step, including the final drying in stove, is repeated 4 times. The membrane is transparent at the dry state and weighs 286 g, i.e. it contains 190 mg of ionomer corresponding to 66% based on the weight of the membrane (support + ionomer).

- Gurley number: 10,000 s.

- Water permeability: not determinable since the water under the test conditions does not permeate.

This comparative Example shows that by using a crystalline ionomer to impregnate the membrane, membranes are obtained which do not permeate water at concentrations by weight of ionomer at which, using on the contrary amorphous ionomers, membranes permeable to water are obtained as shown Example 8, wherein the amount of amorphous ionomer on the membrane is 65%, and Example 9, wherein the amount of amorphous ionomer is 75%, show.

## CLAIMS

1. Porous hydrophilic membranes comprising a porous inert support on which an ionomer is deposited, said membranes characterized in that they have a water permeability higher than 1 l/(h.m<sup>2</sup>.Atm), preferably higher than 10 l/(h.m<sup>2</sup>.Atm), more preferably higher than 100 l/(h.m<sup>2</sup>.Atm), still more preferably higher than 500 l/(h.m<sup>2</sup>.Atm); the ionomer being under amorphous form and having the hydrophilic group in the acid form.
2. Membranes according to claim 1 having pores partially or totally occluded to gases.
3. Membranes having pores totally occluded to gases according to claims 1-2 containing an ionomer amount higher than about 30% by weight.
4. Membranes having pores partially occluded to gases according to claims 1-2 containing an ionomer amount lower than about 20% by weight.
5. Membranes according to claims 1-4 wherein the porous support is formed by (per)fluoropolymers, preferably PTFE, still more preferably bistretched PTFE.
6. Membranes according to claims 1-5 wherein the ionomers are (per)fluorinated polymers and they preferably have SO<sub>3</sub>H and/or -COOH, preferably SO<sub>3</sub>H, functionality, and an equivalent weight such as to result amorphous.

7. Membranes according to claim 6 wherein the ionomers comprise:

- (A) monomeric units deriving from one or more fluorinated monomers containing at least an ethylene unsaturation;
- (B) fluorinated monomeric units containing functional groups transformable into hydrophilic groups, preferably  $-\text{SO}_2\text{F}$  and/or  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COF}$ , wherein R is a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  alkyl radical or a  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  aryl radical, in such an amount as to give the above indicated equivalent weight, the functional groups being converted into hydrophilic groups, preferably into  $-\text{SO}_3\text{H}$  and/or  $-\text{COOH}$  groups in the final membrane if the functional groups were  $-\text{SO}_2\text{F}$  and/or  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COF}$ .

8. Membranes according to claim 7 wherein the fluorinated monomers of type (A) are selected from the following:

- vinylidene fluoride (VDF);
- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  perfluoroolefins, preferably tetrafluoroethylene (TFE);
- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  chloro- and/or bromo- and/or iodo-fluoroolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene;
- $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$  (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein  $\text{R}_f$  is a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  (per)fluoroalkyl, for example trifluo-

romethyl, bromodifluoromethyl, pentafluoropropyl;

- $\text{CF}_2=\text{CFOX}$  perfluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is a  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  perfluoro-oxyalkyl having one or more ether groups, for example perfluoro-2-propoxy-propyl.

9. Membranes according to claims 7-8 wherein the fluorinated monomers of type (B) are selected from the following:

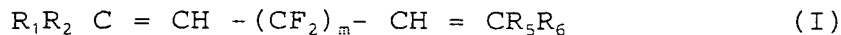
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

wherein  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$  or  $\text{CF}_3$ ;  $n = 1-10$ ;

- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$  wherein Ar is an aryl ring;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{COF}$

wherein  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$  or  $\text{CF}_3$ ;  $n = 1-10$ .

10. Membranes according to claims 1-9 wherein the ionomers contain from 0.01 to 5% by moles of monomeric units deriving from a bis-olefin of formula:



wherein:

$m = 2-10$ , preferably 4-8;

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_5, \text{R}_6$ , equal to or different from each other, are H or  $\text{C}_1\text{-C}_5$  alkyl groups.

11. Membranes according to claims 1-10 wherein the ionomers comprise:

- monomeric units deriving from TFE;
  - monomeric units deriving from  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ;
  - monomeric units deriving from the bis-olefin of formula (I);
  - iodine atoms in end position.
12. Membranes according to claims 1-11 wherein the amorphous ionomer shows a substantial absence of crystallinity.
  13. Membranes according to claims 1-11 wherein the amorphous ionomer has a residual crystallinity lower than 5%, preferably lower than 1%.
  14. Membranes according to claims 1-13 wherein the (per)fluorinated ionomers are crosslinked.
  15. Membranes according to claims 1-13 containing one or more amorphous or crystalline (per)fluoropolymers, the amorphous ones being different from the ionomer used in the membrane.
  16. Membranes according to claim 15 wherein the (per)fluoropolymers are of crystalline ionomeric type.
  17. Use of the membranes according to claims 1-16 in separation processes, preferably in microfiltration and ultrafiltration processes of aqueous solutions, and in pervaporation processes.
  18. Use according to claim 17 wherein the membranes are those of claim 3 in iperfiltration and reverse osmosis proces-

ses.

19. A process for preparing hydrophilic porous membranes according to claims 1-16, comprising a porous support formed by a (per)fluorinated polymer, and amorphous (per)fluorinated ionomers containing hydrophilic groups, preferably having  $\text{-SO}_3\text{H}$  or  $\text{-COOH}$  functionality, said process comprising the following steps:

- a) impregnation of the porous support formed by the (per)fluorinated polymer, with a (per)fluorinated ionomer having hydrolyzable groups, preferably  $\text{-SO}_2\text{F}$ ,  $\text{-COOR}$ ,  $\text{-COF}$ , wherein R is a  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  alkyl radical or a  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  aryl radical, using a solution of the ionomeric compound in fluorinated organic solvent at a concentration in the range 1-20% by weight, preferably 4-20% by weight till obtaining a membrane having the pores substantially filled by the ionomeric solution, the impregnation is carried out at temperatures comprised between the room temperature and  $120^\circ\text{C}$ , preferably between  $15^\circ\text{C}$  and  $40^\circ\text{C}$ ; the so impregnated membrane is subjected to thermal treatment at temperatures from  $50^\circ$  to  $200^\circ\text{C}$ , preferably from  $120^\circ$  to  $160^\circ\text{C}$  till substantial removal of the solvent and obtainment of a substantially transparent membrane, optionally step a)



is repeated until the membrane appears substantially transparent;

- b) treatment of the membrane obtained in a) with inorganic strong, preferably aqueous, alkali, i.e. bases which are completely dissociated in water, to obtain the conversion of the functional groups into hydrophilic groups, preferably from  $-\text{SO}_2\text{F}$  into  $-\text{SO}_3^-$ , and of the  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COF}$  groups into  $-\text{COO}^-$  groups;
  - c) treatment of the membrane obtained in b) with inorganic strong acids, i.e. acids which are completely dissociated in aqueous solution, obtaining the (per)fluorinated ionomer in acid hydrophilic form;
  - d) optionally treatment with water at temperatures in the range  $50^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ , in case repeated, until removal of the ionomer in excess and neutral pH of the washing waters.
20. A process according to claim 19 wherein in step a) the solvent has a boiling point at room pressure lower than  $180^\circ\text{C}$ , preferably lower than  $120^\circ\text{C}$ .
21. A process according to claims 19-20 wherein in step b) the used strong alkales are the hydroxides of the Group Ia metals.
22. A process according to claims 19-21 wherein at the end of step b) washings with water are carried out until a neu-

tral pH of the washing waters is obtained.

23. A process according to claims 19-22 wherein the ionomer is crosslinked by adding to the impregnation solution a) crosslinking agents.
24. A process according to claim 23 wherein crosslinking takes place by adding peroxides to the impregnation solution and operating at temperatures from 100° to 300°C.

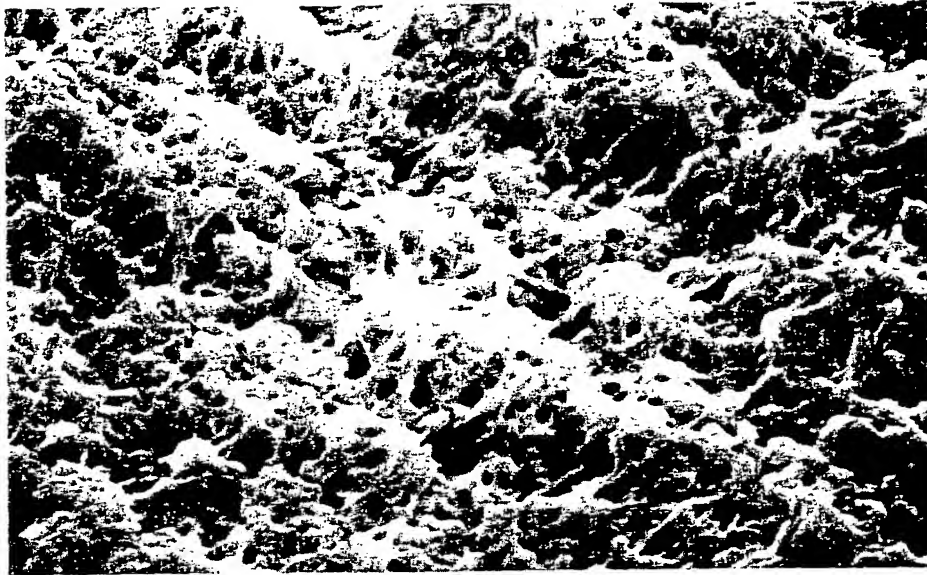


Fig. 1A

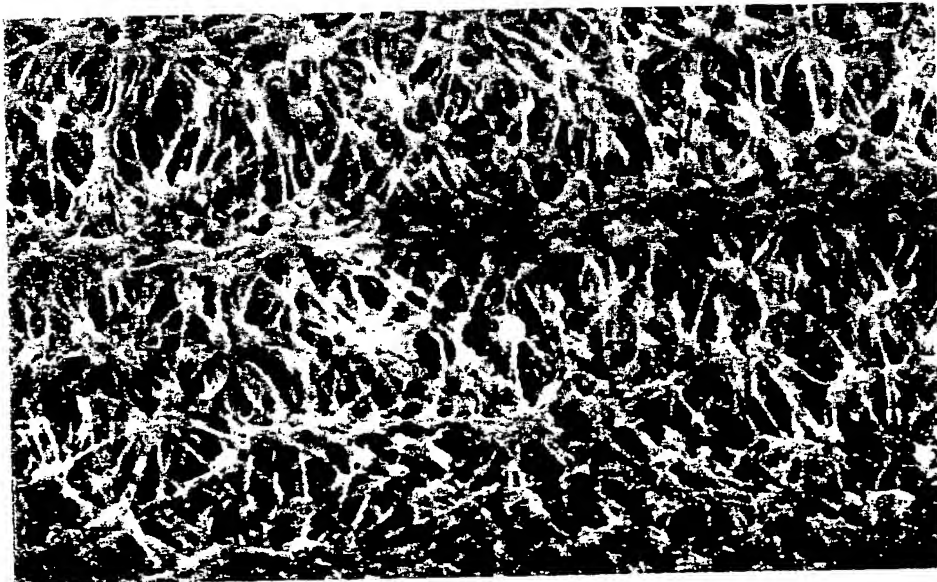


Fig. 1B

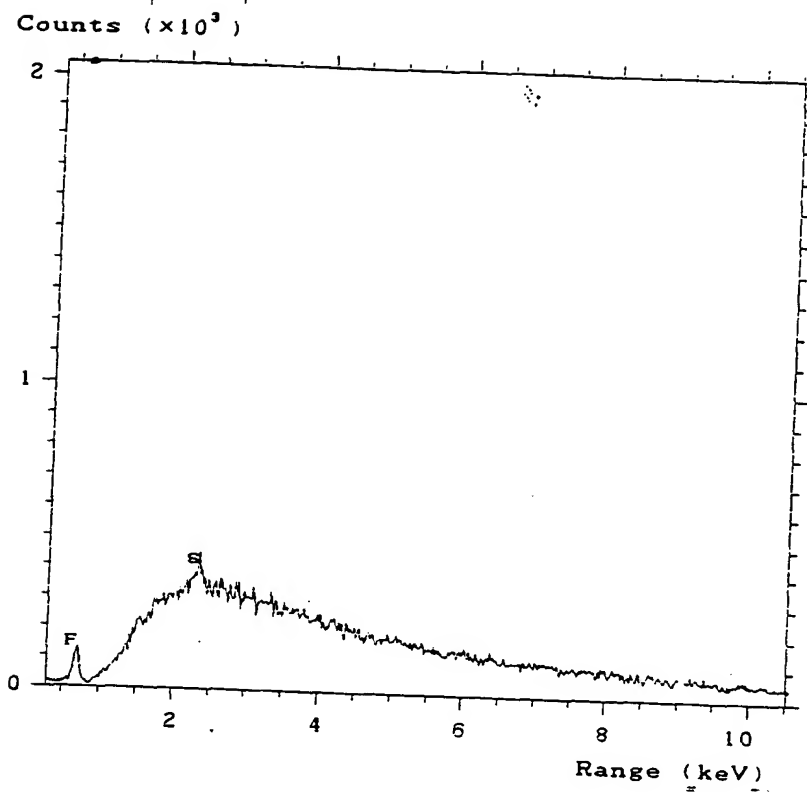


Fig. 2A

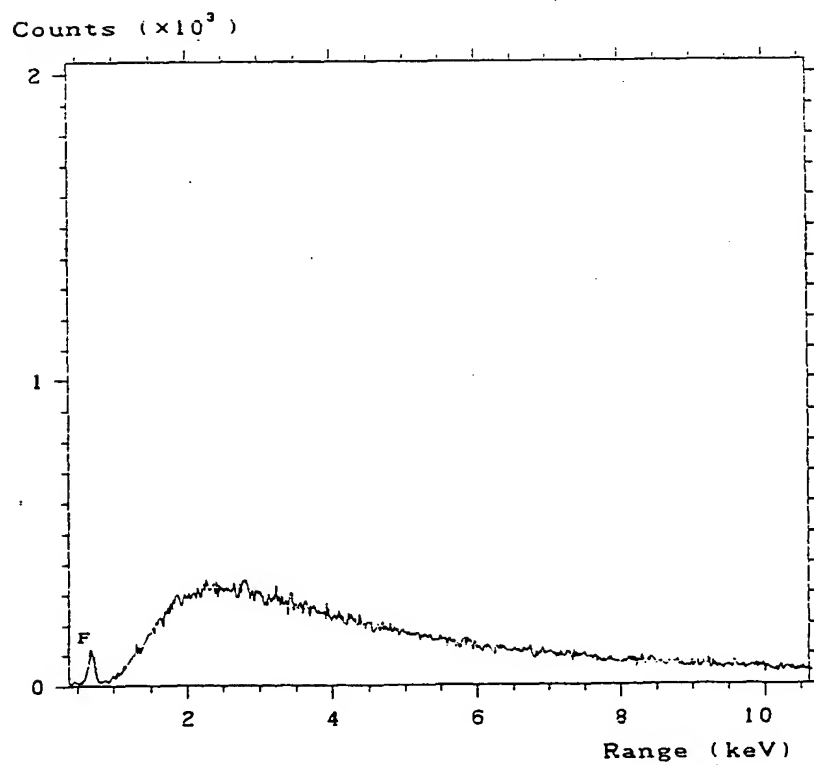


Fig. 2B

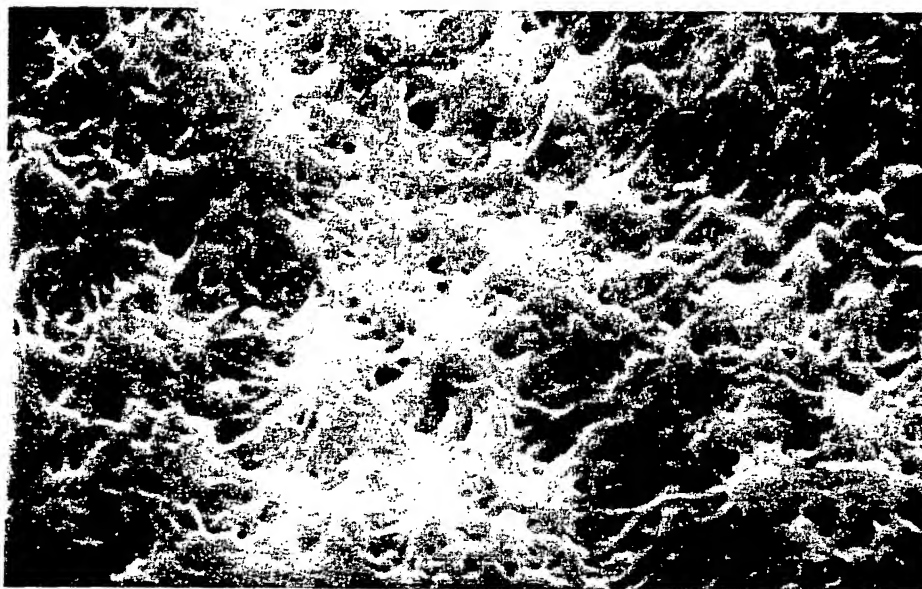


Fig. 3A

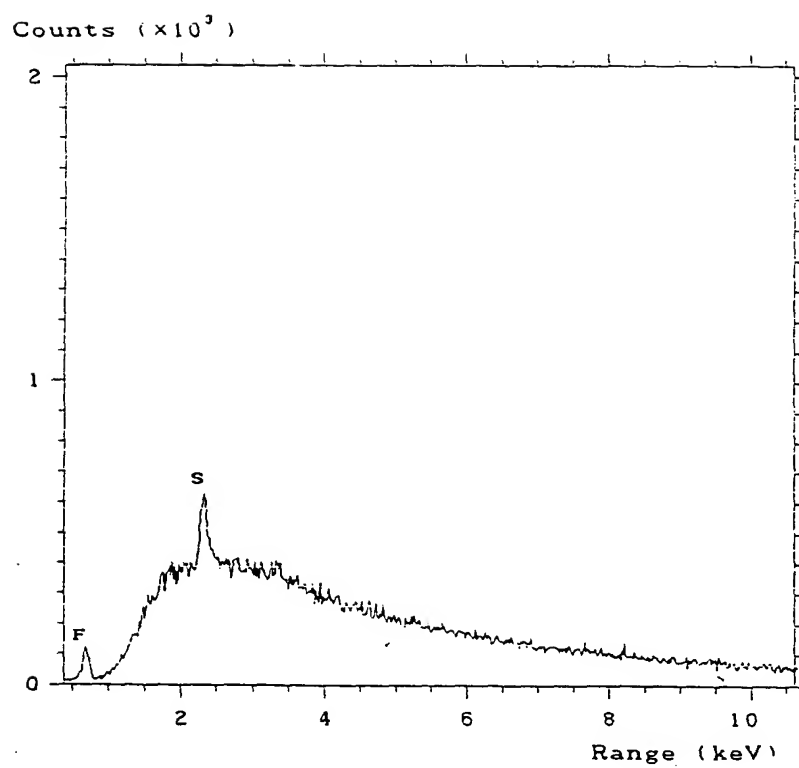


Fig. 3B

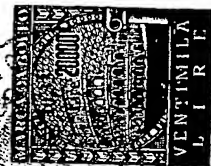
AF 2367/031

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MONOPOLIO



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A.  
 Residenza MILANO codice 0000003297390159  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151  
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS  
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) M

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"MEMBRANE IDROFILICHE POROSE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ARCELLA VINCENZO 3) \_\_\_\_\_  
 2) GHIELMI ALESSANDRO 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 57 ☐ PROV n. pag. 03  
 Doc. 2) 2 ☐ PROV n. tav. 03  
 Doc. 3) 1 ☐ RIS  
 Doc. 4) 1 ☐ RIS  
 Doc. 5) 1 ☐ RIS  
 Doc. 6) 1 ☐ RIS  
 Doc. 7) 1

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare).....

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....

designazione inventore .....

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

autorizzazione o atto di cessione .....

MI97A 001767

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

confronta singole priorità

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire

COMPILATO IL 26/02/2001

CONTINUA SI/NO NO

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

P. AUSIMONT S.p.A.

obbligatorio

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2001A 000384

Reg. A.

L'anno milienovecento

DUEMILAUNO

il giorno

VENTISEI

del mese di

FEBBRAIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, con allegati, e fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

G. S. RACI

REG. A

DATA DI DEPOSITO 2602 2001 AF 2367/031  
DATA DI RILASCIO

**D. TITOLO**

"MEMBRANE IDROFILICHE POROSE"

## L. RIASSUNTO

MEMBRANE IDROFILICHE POROSE COMPRENDENTI UN SUPPORTO INERTE POROSO SU CUI È DEPOSITATO UN IONOMERO, DETTE MEMBRANE CARATTERIZZATE DAL FATTO DI AVERE UNA PERMEABILITÀ ALL'ACQUA MAGGIORE DI  $1 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$ .

### M. DISEGNO



51

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

\* \* \* \* \*

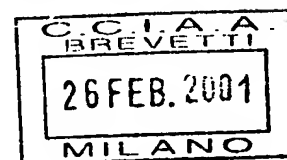
MI 2001A000384

La presente invenzione riguarda membrane porose idrofili-  
che e un processo per la loro preparazione, dette membrane  
hanno elevata permeabilità all'acqua, sono facilmente bagnabi-  
li dall'acqua, e allo stato umido mostrano una permeabilità ai  
gas molto più bassa rispetto alla membrana non bagnata con  
acqua.

Più in particolare le membrane della presente invenzione  
comprendono un supporto poroso inerte, preferibilmente a base  
di polimeri fluorurati comprendente uno ionomero fluorurato,  
preferibilmente con funzioni  $-SO_3H$ .

Le membrane dell'invenzione, essendo caratterizzate da  
una elevata permeabilità all'acqua, sono particolarmente adat-  
te all'impiego in processi di separazione, ad es. nei processi  
di microfiltrazione, ultrafiltrazione e iperfiltrazione di  
soluzioni acquose, nei processi di pervaporazione (per-  
vaporation) ad esempio per disidratare gas umidi.

E' noto che le membrane attualmente utilizzate nei pro-  
cessi di separazione sono a base di polimeri idrogenati. Lo  
svantaggio di queste membrane é che sono difficili da pulire e  
da rigenerare una volta utilizzate. Inoltre é ben noto che le  
membrane per ultrafiltrazione quando vengono utilizzate nel





campo medicale, per esempio per la dialisi, devono avere come caratteristica essenziale l'assenza di rilascio di sostanze nocive. Inoltre dette membrane devono essere facilmente sterilizzabili senza degradarsi. Per superare questi svantaggi é noto nell'arte utilizzare membrane a base di polimeri fluorurati, ad es. PVDF (poliviniledene fluoruro) o PTFE (politetrafluoroetilene), ottenute con processi specifici per creare le porosità necessarie. Tuttavia, a causa della elevata idrofobicità di questi materiali, soprattutto nel caso del PTFE, la permeabilità all'acqua é estremamente ridotta. Per aumentare la permeabilità all'acqua é noto eseguire trattamenti superficiali delle membrane per ridurre l'idrofobicità del materiale. Tuttavia anche con questi trattamenti superficiali le membrane presentano una permeabilità all'acqua non elevata.

Inoltre questi trattamenti conferiscono alla membrana una idrofilicità temporanea. Questo significa che quando la membrana si disidrata perde le proprietà idrofile (il cosiddetto fenomeno di "dewetting") e occorre ripetere il complesso trattamento per rendere la membrana di nuovo idrofila.

A questo proposito si veda il brevetto US 6.179.132, in cui viene descritta una membrana porosa per filtrazione che comprende un substrato poroso di perfluoropolimero avente la superficie completamente modificata con un copolimero perfluorocarburico direttamente legato al substrato, il copolimero perfluorocarburico avente gruppi idrofilici direttamente ba-

gnabili a contatto con acqua. In questo brevetto si afferma che la superficie del perfluoropolimero viene resa da idrofobica a idrofilica senza compromettere l'inertza del substrato e senza diminuire significativamente la porosità del substrato. Il copolimero viene depositato sul perfluoropolimero da una soluzione sostanzialmente acquosa per ottenere una superficie del perfluoropolimero direttamente bagnabile con acqua. Questa superficie direttamente bagnabile modificata secondo il processo descritto in detto brevetto differisce dalle superfici descritte nell'arte nota trattate con polimeri perfluorocarbureici, depositati da una soluzione di acqua e un solvente organico o solo di un solvente organico, in quanto queste ultime superfici non sono direttamente bagnabili a contatto con acqua. Inoltre le superfici modificate secondo l'arte nota sopra descritte richiedono un pretrattamento complesso (solvente organico oppure shear) per permettere il bagnamento (wetting) della superficie con acqua. Le membrane porose di questo brevetto non presentano il fenomeno di "dewetting". La superficie del supporto secondo questo brevetto non è rivestita da un coating ma è solamente modificata.

Dette membrane presentano permeabilità all'acqua, tuttavia questa non è sufficientemente elevata per l'applicazione nel campo della filtrazione come richiesto in questo settore (si vedano gli esempi di confronto).

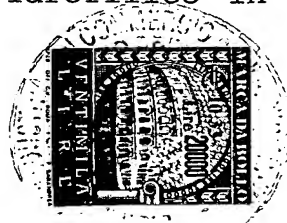
Anche nei processi di pervaporazione le membrane utiliz-

zate per disidratare gas umidi devono mostrare un'alta permeazione all'acqua ed una bassa permeazione ai gas quando vengono a contatto con gas umidi. Per queste applicazioni si utilizzano le membrane a base di Nafion®. Tuttavia lo svantaggio di queste membrane é la bassa permeabilità all'acqua. Pertanto gli impianti industriali richiedono membrane di superficie elevata e quindi devono avere grosse dimensioni. Questo rappresenta uno svantaggio dal punto di vista sia industriale che economico.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione membrane idrofiliche con migliorata permeazione all'acqua e che non presentassero il fenomeno di "dewetting" rispetto alle membrane dell'arte nota.

E' stato sorprendentemente e inaspettatamente trovato dalla Richiedente che é possibile risolvere il problema tecnico sopra indicato mediante le membrane qui di seguito descritte.

Costituisce un oggetto della presente invenzione membrane idrofiliche porose comprendenti un supporto inerte poroso su cui é depositato uno ionomero, dette membrane caratterizzate dal fatto di avere una permeabilità all'acqua maggiore di  $1/(h.m^2.Atm)$ , preferibilmente maggiore di  $10/(h.m^2.Atm)$ , più preferibilmente maggiore di  $100/(h.m^2.Atm)$ , ancor più preferibilmente maggiore di  $500/(h.m^2.Atm)$ ; lo ionomero essendo sotto forma amorfa ed avendo il gruppo idrofilico in forma



acida.

La permeabilità all'acqua é determinata secondo il seguente test: si colloca la membrana su un piattina metallica avente diametro di 36 mm, con fori da 0,5 mm di diametro e permeabilità maggiore di  $500.000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ , posta alla base di un cilindro verticale; si versano nel cilindro metallico 130 ml di acqua deionizzata e distillata; si chiude il cilindro e si regola la pressione all'interno alimentando azoto, effettuando 4 esperimenti di permeazione alle pressioni rispettivamente di 0,5, 1, 1,5 e 2 Atm, mantenendo costante la pressione durante ogni esperimento e operando in modo che al termine rimanga un battente d'acqua sopra la membrana; si determina la portata e quindi il flusso per ciascun valore di pressione; si determina il volume di acqua raccolto nell'unità di tempo per unità di superficie di membrana e per unità di pressione riportando i flussi ottenuti e le corrispondenti pressioni in un diagramma e calcolando la pendenza della retta, che rappresenta la permeabilità, passante per l'origine che dà il minimo scarto quadratico medio rispetto ai punti sperimentali. Le membrane utilizzate sono a base di PTFE bistirato Goretex® bistirato con porosità (dimensione media dei pori) 0,2 micron, spessore 40 micron commercializzato da Gore® Germania trattato secondo il procedimento USP 6.789.132 oppure secondo il procedimento della presente invenzione o degli esempi di confronto, la membrana avendo uno spessore di circa

40 micron.

E' stato trovato dalla Richiedente che sui supporti porosi inerti dell'invenzione lo ionomero é distribuito sotto forma di coating sulle superfici esterne e sulle pareti interne che definiscono gli interstizi nella membrana. Fotografie al S.E.M mostrano che la struttura porosa del supporto anche dopo il trattamento secondo la presente invenzione rimane sostanzialmente inalterata quando la quantità di ionomero che costituisce il coating é inferiore a circa il 20% in peso (si vedano le Fig. 1A, 1B e 3A). Nel caso di una membrana che utilizza come supporto un PTFE bistirato, lo ionomero si dispone in maniera uniforme ed omogenea su tutte le singole fibrille ed i nodi che costituiscono la struttura del supporto.

In funzione del tipo di filtrazione, può essere utile controllare la porosità della membrana, per esempio per controllarne il cut-off. Quindi le membrane porose dell'invenzione possono avere i pori parzialmente occlusi o totalmente occlusi ai gas quando la membrana non é bagnata, purché si abbia un valore di permeabilità all'acqua superiore al limite sopra indicato. L'entità dell'occlusione ai gas dipende dalla quantità di ionomero depositato sul supporto. L'occlusione ai gas viene determinata secondo ASTM 0726-58 e viene espressa come numero di Gurley. Quando il numero di Gurley é maggiore di 10.000 la membrana quando non é bagnata é totalmente occlusa ai gas.

Per avere membrane porose con i pori completamente occlusi ai gas la membrana deve contenere una quantità di ionomero superiore a circa il 30% in peso rispetto al peso della membrana (supporto + ionomero).

Le membrane porose con i pori parzialmente occlusi ai gas contengono una quantità di ionomero minore di circa il 20% in peso. La quantità minima di ionomero che si può utilizzare per le membrane parzialmente occluse ai gas può essere anche molto bassa, dell'ordine anche di circa 0,5% in peso.

Membrane ad altissima permeabilità contengono una quantità di ionomero depositato da 0,5 a 10% in peso (supporto + ionomero).

La Richiedente ha trovato che tra il 20% e 30% in peso di ionomero é possibile trovare membrane sia parzialmente che totalmente occluse ai gas. Secondo una teoria non vincolante questa zona si potrebbe definire di transizione.

E' stato trovato che le membrane porose non completamente occluse ai gas, quando non sono bagnate si presentano opache. Si é trovato sorprendentemente che dette membrane a contatto con l'acqua diventano molto più trasparenti di quelle descritte nell'arte nota e mostrano una permeabilità ai gas molto più bassa rispetto a quando sono opache.

Come supporto poroso si può utilizzare qualsiasi materiale inerte poroso in grado di fornire alla membrana le adatte proprietà meccaniche. Più preferibilmente si utilizza un sup-

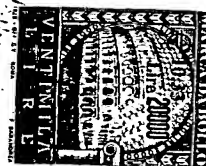
porto poroso a base di (per)fluoropolimeri per la loro elevata inerzia chimica, ancora più preferibilmente si utilizzano membrane porose di PTFE, preferibilmente bistirato.

Gli ionomeri sono polimeri (per)fluorurati, preferibilmente hanno funzionalità  $\text{SO}_3\text{H}$  e/o  $-\text{COOH}$ , preferibilmente  $\text{SO}_3\text{H}$ , e un peso equivalente tale da risultare amorfi. Gli ionomeri preferiti comprendono:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri fluorurati contenenti almeno un'insaturazione etilenica;
- (B) unità monomeriche fluorurate contenenti gruppi funzionali trasformabili in gruppi idrofilici, preferibilmente  $-\text{SO}_2\text{F}$  e/o  $\text{COOR}$ ,  $\text{COF}$ , in cui R è una radicale alchilico  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  o un radicale arilico  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , in quantità tale da dare il peso equivalente sopra indicato, i gruppi funzionali essendo convertiti in gruppi idrofilici, preferibilmente in gruppi  $-\text{SO}_3\text{H}$  e/o  $\text{COOH}$  nella membrana finale se i gruppi funzionali erano  $-\text{SO}_2\text{F}$  e/o  $\text{COOR}$ ,  $\text{COF}$ .

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (A) sono scelti tra:

- vinilidene fluoruro (VDF);
- perfluoroolefine  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;

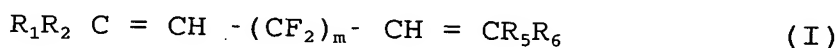


- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
- perfluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è un perfluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra uno o più dei seguenti:

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$   
in cui  $X = Cl, F \text{ o } CF_3$ ;  $n = 1-10$ ;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$  in cui Ar è un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$   
in cui  $X = Cl, F \text{ o } CF_3$ ;  $n = 1-10$ .

Opzionalmente gli ionomeri fluorurati dell'invenzione possono contenere dallo 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

$m = 2-10$ , preferibilmente 4-8;

$R_1, R_2, R_5, R_6$ , uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici  $C_1-C_5$ .

L'introduzione come comonomero della bis-olefina di for-



mula (I), avente un numero di insaturazioni superiore all'unità, è vantaggioso in quanto detto comonomero ha la funzione di pre-reticolare lo ionomero in fase di polimerizzazione. L'introduzione della bis-olefina ha il vantaggio di aumentare la lunghezza delle catene primarie che formano il reticolo finale.

Gli ionomeri (per)fluorurati possono essere opzionalmente reticolati. Questo serve per controllare la porosità della membrana ai liquidi e l'occlusione ai gas. Infatti la reticolazione consente di aumentare la quantità di ionomero che riveste le pareti del supporto.

La reticolazione può avvenire sia per via ionica che per via radicalica. Si può utilizzare anche una reticolazione mista. Preferibilmente la reticolazione avviene per via perossidica, per cui gli ionomeri devono contenere siti di attacco radicalico in catena e/o in posizione terminale alle macromolecole, ad esempio atomi di iodio e/o bromo. La reticolazione radicalica può avvenire anche sugli atomi di carbonio della bis-olefina quando lo ionomero contiene questa unità.

La reticolazione di tipo ionico avviene secondo metodi noti nell'arte degli ionomeri. Ad esempio per la reticolazione di ionomeri solfonici si aggiunge un agente di reticolazione che permette la reazione tra due gruppi  $-SO_2F$ . Si veda il brevetto WO 99/38897.

Preferibilmente gli ionomeri fluorurati dell'invenzione

comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ;
- unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di formula (I);
- atomi di iodio in posizione terminale.

Per quanto riguarda l'introduzione in catena di tali atomi di iodio e/o bromo, essa può essere realizzata tramite aggiunta, nella miscela di reazione, di comonomeri "cure-site" bromurati e/o iodurati, quali bromo e/o iodio olefine aventi da 2 a 10 atomi di carbonio (come descritto ad esempio in US 4.035.565 ed US 4.694.045), oppure iodio e/o bromo fluoroalchilvinileteri (come descritto nei brevetti US 4.745.165, US 4.564.662 ed EP 199.138), in quantità tali per cui il contenuto di comonomeri "cure-site" nel prodotto finale sia generalmente compreso tra 0,05 e 2 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

In alternativa od anche in associazione ai comonomeri "cure-site", è possibile introdurre atomi di iodio e/o bromo terminali tramite aggiunta alla miscela di reazione di trasferitori di catena iodurati e/o bromurati, quali ad esempio i composti di formula  $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$ , dove  $\text{R}_f$  è un (per)fluoroalchile od un (per)fluorocloroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio, mentre  $x$  e  $y$  sono interi compresi tra 0 e 2, con  $1 \leq x+y \leq 2$  (vedi ad esempio i brevetti US 4.243.770 ed

US 4.943.622). E' altresì possibile impiegare come trasferitori di catena ioduri e/o bromuri di metalli alcalini od alcalino-terrosi, secondo quanto descritto nel brevetto US 5.173.553.

Preferibilmente la reticolazione di tipo radicalico utilizza ionomeri contenenti unità della bis-olefina di formula (I) e iodio in posizione terminale.

Lo ionomero solfonico dell'invenzione quando viene reticolato per via radicalica, si opera a una temperatura di reticolazione compresa tra 100°C e 300°C, in funzione del tipo di perossido utilizzato, tramite aggiunta di un opportuno perossido che sia in grado di generare radicali per riscaldamento. In generale, la quantità di perossido è compresa tra 0,1% e 10% in peso rispetto al polimero. Tra essi si possono citare: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; dibenzoil perossido; diterbutil perbenzoato; di-1,3-dimetil-3-(terbutilperossi)butilcarbonato. Altri sistemi perossidici sono descritti, ad esempio, nelle domande di brevetto EP 136.596 ed EP 410.351.

Inoltre possono essere aggiunti prima della reticolazione:

- (a) un co-agente di reticolazione, in quantità compresa tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7% in peso rispetto al polimero; tra di essi si possono citare: triallil-cianu-



rato; triallil-isocianurato (TAIC); tris(diallilammina)-s-triazina; triallilfosfito; N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato; 2,4,6-trivinil-metiltrisilossano; N,N'-bisallilbiciclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefina di formula (I), triazine;

- (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, quali ad esempio Mg, Zn, Ca o Pb, eventualmente associato ad un sale di un acido debole, quali ad esempio stearati, benzoati, carbonati, ossalati o fosfiti di Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) altri additivi convenzionali, quali ispessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili;
- (d) filler rinforzanti inorganici o polimerici, preferibilmente PTFE opzionalmente fibrillabile. Preferibilmente i filler hanno dimensione da 10 a 100 nm, preferibilmente 10-60 nm.

Costituisce una caratteristica essenziale dell'invenzione il fatto che si utilizza uno ionomero amorfo per consentire un coating uniforme di tutte le microstrutture che formano i pori del supporto.

Per ionomeri amorfi si intendono quelli che mostrano una sostanziale assenza di cristallinità. Ad esempio che all'ana-

lisi di diffrazione ai raggi X del campione non devono comparire i/il picchi/o di cristallinità, in particolare non deve comparire il picco a  $18^\circ$  in  $2\theta$  (si vedano gli esempi). E' tuttavia ammessa secondo la presente invenzione la presenza di una cristallinità residua minore di 5%, preferibilmente minore di 1%, e comunque tale che la permeabilità all'acqua non sia inferiore al limite sopra indicato. In questo caso la cristallinità si calcola come indicato negli esempi.

La porosità della membrana, oltre che con la reticolazione come sopra indicato, può essere anche regolata aggiungendo nella composizione uno o più (per)fluoropolimeri. Si possono citare (per)fluoropolimeri amorfi o cristallini, gli amorfi essendo diversi dallo ionomero della membrana dell'invenzione, come ad esempio un (per)fluoroelastomero, quali copolimeri TFE/(per)fluorovinileteri, TFE/VDF/HFP e/o (per)fluorovinileteri; fra i cristallini si possono citare PVDF, PFA, MFA, FEP opzionalmente modificato con vinileteri, PTFE. Preferibilmente i (per)fluoropolimeri sono di tipo ionomerico cristallino.

Le membrane porose, preferibilmente con i pori non completamente occlusi ai gas sono particolarmente adatte ad essere utilizzate nei processi di separazione, ad esempio nei processi di microfiltrazione e ultrafiltrazione di soluzioni acquose, nei processi di pervaporazione (pervaporation) ad esempio per disidratare gas umidi.

Data l'elevata permeabilità all'acqua delle membrane dell'invenzione, rispetto alle membrane dell'arte nota sono richieste superfici di membrana minori e quindi impianti più economici. Questo rappresenta un notevole vantaggio dal punto di vista industriale ottenibile con le membrane dell'invenzione.

Le membrane porose con i pori completamente occlusi ai gas sono particolarmente adatte per i processi di iperfiltrazione e/o di osmosi inversa.

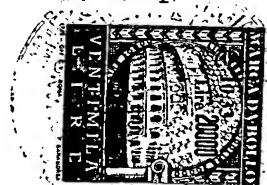
Nel caso in cui le membrane dell'invenzione vengono utilizzate per filtrazioni a caldo, a temperature superiori a quella ambiente e fino a 150°C in presenza di un flusso di soluzione acquosa, gli ionomeri fluorurati dell'invenzione vengono preferibilmente utilizzati in forma reticolata e viene effettuato lo step d) del processo come sotto indicato. Quando le membrane dell'invenzione vengono utilizzate a temperatura ambiente o inferiori, lo step d) del processo sotto indicato può non essere effettuato.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo di preparazione di una membrana porosa idrofila, comprendente un supporto poroso costituito da un polimero (per)fluorurato, e ionomeri (per)fluorurati amorfi, contenenti gruppi idrofilici, preferibilmente a funzionalità  $-SO_3H$  oppure  $-COOH$ , detto processo comprendente le seguenti fasi:

a) impregnazione del supporto poroso costituito dal polimero

(per)fluorurato, con uno ionomero (per)fluorurato avente funzioni idrolizzabili, preferibilmente  $-\text{SO}_2\text{F}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $\text{COF}$ , in cui R é una radicale alchilico  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  o un radicale arilico  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , utilizzando una soluzione in solvente organico fluorurato del composto ionomerico a concentrazione compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 4 e 20% in peso fino a ottenere una membrana con i pori sostanzialmente riempiti dalla soluzione ionomerica, l'impregnazione viene effettuata a temperature comprese tra temperatura ambiente e  $120^\circ\text{C}$ , preferibilmente tra  $15^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ ; la membrana così impregnata viene sottoposta a trattamento termico a temperature da 50 a  $200^\circ\text{C}$ , preferibilmente tra 120 e  $160^\circ\text{C}$  fino ad eliminazione sostanziale del solvente ed ottenimento di una membrana sostanzialmente trasparente; opzionalmente lo step a) viene ripetuto fino a che la membrana risulta sostanzialmente trasparente;

- b) trattamento della membrana ottenuta in a) con alcali forti inorganici, preferibilmente acquosi, vale a dire basi che si dissociano completamente in acqua, per ottenere la conversione dei gruppi funzionali in gruppi idrofilici, preferibilmente da  $-\text{SO}_2\text{F}$  in  $-\text{SO}_3^-$ , e dei gruppi  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COF}$  in gruppi  $-\text{COO}^-$ ;
- c) trattamento della membrana ottenuta in b) con acidi forti inorganici, vale a dire acidi che sono completamente dis-



- sociati in soluzione acquosa, ottenendo lo ionomero (per)fluorurato in forma idrofilica acida;
- d) opzionalmente trattamento con acqua a temperature comprese tra 50°C e 100°C, eventualmente ripetuto, fino ad eliminazione dello ionomero in eccesso e pH neutro delle acque di lavaggio.

Nel passaggio a) il solvente organico fluorurato utilizzato deve essere tale da consentire la dissoluzione completa dello ionomero fluorurato alle concentrazioni indicate. Le soluzioni preferite son quelle che hanno una viscosità che permette la migliore impregnazione.

Esempi di tali solventi sono il metilperfluorobutilettere, perfluoroesano, perfluoroeptano.

Inoltre il solvente utilizzato nel passaggio a) deve avere un punto di ebollizione a pressione ambiente inferiore a 180°C, preferibilmente inferiore a 120°C.

Al termine dello step a) la membrana si può presentare opaca o trasparente. Questo dipende dalla viscosità della soluzione, dalla temperatura di impregnazione e dalla temperatura del trattamento termico. Lo step a) viene ripetuto uno o più volte fino a che si ottiene una membrana trasparente.

Nel passaggio b) gli alcali forti utilizzati sono preferibilmente gli idrossidi dei metalli del Gruppo Ia. In genere si utilizzano temperature tali da ottenere una conversione del gruppo funzionale dello ionomero sufficientemente rapida. Le



temperature utilizzate nel passaggio b) dipendono dalla concentrazione della base e dalla natura del gruppo funzionale dello ionomero. Ad esempio nel caso di ionomeri (per)fluorurati a funzionalità  $-\text{SO}_2\text{F}$  si opera a una temperatura compresa tra 20 ed  $80^\circ\text{C}$ , preferibilmente tra 50 e  $80^\circ\text{C}$ , in modo che i tempi di trattamento sono generalmente compresi tra 2 e 4 ore.

Alla fine dello step b) lo ionomero non deve più presentare gruppi funzionali non idrolizzati. Nel caso in cui i gruppi funzionali dello ionomero siano  $\text{SO}_2\text{F}$ , si deve accertare che nella membrana non siano più presenti i gruppi  $-\text{SO}_2\text{F}$ . Questa verifica può ad esempio essere effettuata mediante spettroscopia IR (segnale del gruppo  $-\text{SO}_2\text{F}$  a  $1470\text{ cm}^{-1}$ ).

Se il trattamento con alcali forti viene realizzato sullo di ionomero avente funzionalità  $-\text{COOR}$ , l'idrolisi dell'estere può essere seguita con le modalità note al tecnico del ramo, fino a scomparsa dei gruppi  $-\text{COOR}$ .

Preferibilmente alla fine del passaggio b) vengono effettuati lavaggi con acqua fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio.

Nello step c) il trattamento con acidi forti porta alla sostituzione completa dei gruppi salini con i corrispondenti gruppi acidi e può essere seguito titolando ad intervalli la membrana con una soluzione titolata di soda opportunamente diluita. La temperatura alla quale viene effettuato il passaggio c) non é critica, ma si preferisce operare a temperatura

ambiente.

Gli acidi forti comunemente impiegati sono  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ .

Alla fine del passaggio c) viene effettuato preferibilmente lo step d) fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio. In pratica la membrana per ulteriori lavaggi con acqua rimane di peso costante e non rilascia più ionomero. In genere questo trattamento si effettua per un tempo compreso tra circa 5 minuti e 4 ore.

Le membrane ottenibili con il processo dell'invenzione, come detto sopra, presentano un coating sostanzialmente omogeneo su tutta la superficie interna ed esterna del supporto poroso. La quantità di ionomero che rimane sotto forma di coating è inferiore a circa il 20%, generalmente dell'ordine dal 5 al 10% rispetto al peso totale ionomero + supporto. Queste membrane porose presentano la massima permeabilità all'acqua. Al termine dello step d) le membrane dell'invenzione si presentano trasparenti finché sono bagnate con acqua. Lasciando la membrana all'aria, questa si disidrata rapidamente (qualche minuto) e diventa opaca. In questa forma la membrana è notevolmente permeabile ai gas. Le membrane opache tuttavia inaspettatamente, a contatto con acqua diventano nuovamente trasparenti in brevissimo tempo. Pertanto le membrane dell'invenzione non presentano il fenomeno del "dewetting" come descritto sopra.

Opzionalmente nella fase a), se lo ionomero si vuole reticolare, alla soluzione di impregnazione in a) vengono aggiunti agenti di reticolazione (a) (si veda sopra). Ad esempio per la reticolazione perossidica si aggiungono perossidi e co-agenti di reticolazione e lo ionomero contiene siti di attacco (si veda sopra) e si effettua la reticolazione dopo l'impregnazione a), operando a temperature da 100 a 300°C. Ad esempio la reticolazione può avvenire nel forno in cui si effettua il trattamento termico come indicato nello step a); oppure inserendo la membrana tra due fogli di PTFE di spessore di circa 100 micron ognuno, ed effettuando la reticolazione della membrana in pressa a temperature tra 100°C e 300°C; oppure in autoclave chiusa alle stesse temperature. Al termine della reticolazione se la membrana non é trasparente si ripete lo step a) compresa la reticolazione. Nel caso in cui nello step a) si utilizzi la reticolazione, il trattamento termico indicato alla fine dello step a), che viene effettuato in questo caso dopo la fase di reticolazione, é opzionale. Con la reticolazione la quantità di ionomero in eccesso che viene poi allontanata nello step d) viene diminuita.

Le membrane ottenibili effettuando la reticolazione hanno una permeabilità all'acqua inferiore a quelle porose non reticolate, e questo dipende dalla entità della reticolazione. Come limite estremo si ottengono membrane completamente occluse ai gas. Tuttavia inaspettatamente queste membrane occluse



ai gas presentano ancora una buona permeabilità all'acqua, superiore ai valori sopra indicati. Tramite il processo di reticolazione si può regolare la porosità della membrana e quindi la permeabilità all'acqua. Nel caso in cui il controllo della porosità venga effettuato non tramite la reticolazione ma per mezzo dell'aggiunta di un (per)fluoropolimero amorfo o cristallino, essendo diverso se amorfo dallo ionomero utilizzato nella membrana, come sopra indicato, al termine dello step d) si aggiunge il (per)fluoropolimero sciolto in un solvente in cui sia solubile. Si utilizzano metodi noti nell'arte. Ad esempio se il (per)fluoropolimero è uno ionomero cristallino, si può impiegare come soluzione di impregnazione una soluzione idroalcolica in cui preferibilmente si elimina l'alcool prima dell'impregnazione. Si veda il brevetto USP 6.179.132. Le membrane porose con i pori parzialmente occlusi e con funzioni idrofiliche, preferibilmente sotto forma di sali, ad esempio  $\text{SO}_3\text{Li}$ , possono essere usate per preparare elettrodi e separatori per applicazioni elettrochimiche, ad esempio nelle batterie al litio.

I seguenti esempi illustrano a titolo non limitativo l'invenzione.

#### ESEMPI

##### Determinazione della permeabilità all'acqua della membrana

La membrana viene montata alla base di un cilindro verticale, sorretta da una piattina metallica porosa con fori da

0,5 mm di diametro, la piattina avente diametro 36 mm e permeabilità maggiore di  $500.000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$ . La permeabilità della piattina metallica é quindi tale che la resistenza opposta al passaggio dell'acqua é trascurabile rispetto a quella della membrana. La membrana viene posizionata nel dispositivo di misura in modo che risulti perfettamente piana e che non venga sollecitata dalle pressioni applicate. Nel cilindro metallico, al di sopra della membrana, vengono versati 130 ml di acqua deionizzata e distillata. Si chiude il cilindro e si regola la pressione all'interno alimentando azoto. La pressione viene letta su un manometro e viene mantenuta costante al valore prescelto utilizzando un riduttore. L'acqua che permea attraverso la membrana viene raccolta in un recipiente collocato sotto il cilindro. Si opera in modo che alla fine dell'esperimento rimangano 30 ml di acqua sopra la membrana, per evitare che si disidrati. Si determina la portata dalla pesata di acqua raccolta e dal tempo impiegato. Dividendo la portata per la superficie del setto poroso si determina il flusso. Si effettuano misure a 0,5, 1, 1,5 e 2 Atm, corrispondenti a 50 KPa, 101 KPa, 150 Kpa e 202 KPa rispettivamente. Le determinazioni vengono effettuate quando la membrana opera in condizioni stazionarie, vale a dire quando il flusso dell'acqua e la pressione esercitata sul liquido assumono valori costanti nel tempo. Si determina poi la permeabilità all'acqua, che é il volume raccolto nell'unità di tempo, per unità di superfi-

SV

cie di membrana e per unità di pressione. Questo parametro viene determinato calcolando la pendenza della retta ottenuta riportando in un diagramma cartesiano il flusso in funzione della pressione. Si calcola la pendenza della retta passante per l'origine che dà il minimo scarto quadratico medio rispetto ai valori sperimentali dei flussi misurati alle pressioni di 0,5, 1, 1,5 e 2 atm.

#### Determinazione della permeazione all'aria (Numero di Gurley)

Il test di Gurley di permeazione all'aria misura il tempo in secondi necessario per ottenere il passaggio di 100 ml di aria sotto una pressione corrispondente a quella esercitata da una colonna di 12 cm d'acqua attraverso una membrana avente superficie di 6,45 cm<sup>2</sup> (1 sq. inch). La misura viene effettuata in un porosimetro tipo Gurley (ASTM 0726-58). Il campione viene fissato sopra il cilindro dello strumento e assicurato tra i piatti di tenuta. Il cilindro viene poi lasciato scendere delicatamente. Il cronometro automatico, collegato ad una fotocellula, viene utilizzato per registrare il tempo (secondi) necessario alla fuoriuscita dal cilindro del volume d'aria sopra indicato attraverso la membrana. Questo tempo è indicato come numero di Gurley.

#### Determinazione della quantità di ionomero nella membrana dell'invenzione

La quantità di ionomero attualmente presente nel campione in esame si calcola per pesata, conoscendo il peso iniziale

32

della membrana.

### Reiezione salina

L'apparecchiatura é la medesima utilizzata per il test di permeazione all'acqua e la preparazione del test é la medesima. Al di sopra della membrana vengono posti 130 ml di una soluzione salina a concentrazione nota. Il cilindro viene poi chiuso e la pressione al suo interno regolata mediante azoto.

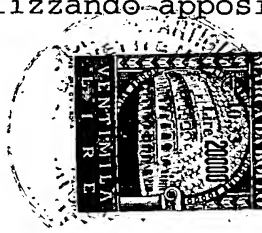
La pressione viene tenuta costante al valore prescelto, che deve essere superiore al valore della pressione osmotica della soluzione salina, utilizzando un riduttore e misurando la pressione con un manometro. La soluzione che permea attraverso la membrana viene raccolta in un recipiente posto al di sotto del cilindro. Dopo aver scartato una prima aliquota di 8 ml di soluzione permeata, si raccoglie una seconda aliquota dello stesso volume che serve per la determinazione. La concentrazione salina della soluzione che é passata attraverso la membrana viene determinata per via conduttimetrica mediante una retta di taratura. La reiezione salina viene calcolata mediante la seguente formula:

$$\text{Reiezione \%} = 100X(1-M_p/M_i)$$

dove  $M_p$  é la molarità della soluzione permeata e  $M_i$  la molarità delle soluzione iniziale caricata nel recipiente.

### Determinazione della cristallinità degli ionomeri

Il composto viene preparato per l'analisi stampando un provino dallo spessore di 0,3 mm, utilizzando apposita masche-



rina, tra due lastre di acciaio ricoperte di PTFE a 250°C ed applicando un carico di 16.000 Kg per un minuto. Il provino viene raffreddato velocemente e trattato una seconda volta nelle condizioni sopra descritte riducendo ulteriormente lo spessore. Alla fine il provino viene lasciato raffreddare lentamente nella pressa. Sul provino si eseguono analisi di diffrazione ai raggi X per verificare se lo ionomero presenta il picco di cristallinità, identificato con il picco a 18° in 2θ. Se il picco di cristallinità é assente lo ionomero é amorfo. Secondo la presente invenzione é pure considerato amorfo uno ionomero che presenta un grado di cristallinità minore del 5%, detto grado di cristallinità percentuale essendo calcolato dal rapporto percentuale tra l'area del picco a 18° diviso per le aree dei picchi a 18° e 16,5°:

$$\frac{A_{18^{\circ}}}{A_{18^{\circ}} + A_{16,5^{\circ}}} \times 100$$

dove:

$A_{18^{\circ}}$  é l'area del picco a 18° in 2θ

$A_{16,5^{\circ}}$  é l'area del picco a 16,5°, che identifica la fase amorfa.

Per il calcolo di ciascuna area si sono usate due curve Lorentziane perchè i due picchi sono parzialmente sovrapposti.

#### Analisi S.E.M. + E.D.S.

I campioni vengono rivestiti con carbone per renderli conduttivi e vengono esaminati con S.E.M. (Scanning Electron



Microscope) interfacciato con sistema E.D.S. (Energy Dispersive System), che permette di ottenere sia l'immagine e lo spettro qualitativo degli elementi inorganici presenti sulla superficie del campione stesso.

Lo strumento S.E.M. utilizzato é del tipo Cambridge Instruments Stereoscan® 120, lo strumento E.D.S. é del tipo Link® Analytical eXL.

#### ESEMPIO 1

#### Preparazione di uno ionomero avente peso equivalente 461 g/mol

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 800 ml di acqua demineralizzata;
- 78 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropoliossialchilene avente un terminale acido salificato con ammonio avente la seguente formula:  
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  in cui  $n/m = 10$ , con peso molecolare medio 527;
- 7 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  disciolto nel solvente perfluoropolietere Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione a 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  disciolta in solvente perfluoropolietere Galden® D02.

La miscela, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, viene portata alla temperatura di 50°C. Sono poi alimentati nell'autoclave 100 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 80 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 3 atm assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 8 min. La pressione è mantenuta a 3 atm (303 kPa) assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 12 g del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  e 2 ml di una soluzione a 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 6 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentato nel reattore è di 90 g. La reazione viene fermata dopo 312 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 23% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16 h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR è la seguente come percento in moli: 64,4% di TFE e 35,6% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 461 g/moli. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), è di 0,36%.

Lo ionomero è amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non presenta il picco di cristallinità come sopra definito.

## ESEMPIO 2

Preparazione di una membrana porosa non reticolata con un contenuto di ionomero dell'es. 1 in quantità di 8% in peso

In 34 g di metilperfluorobutilettere (HFE® 7100) si sciolgono 1,71 g di ionomero avente peso equivalente 461 g/moli. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori (porosità) 0,2 µm e peso 91 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 140°C per 10 min. L'operazione di impregnazione, passaggio in stufa incluso, viene ripetuta per tre volte, ottenendo una membrana trasparente.

La membrana viene attivata, ossia i gruppi solfonili  $\text{SO}_2\text{F}$  del polimero vengono trasformati in gruppi solfonici acidi  $\text{SO}_3\text{H}$ , trattando la membrana per 4 h a 70°C in una soluzione acquosa di KOH al 10% in peso, lavando la membrana in acqua demineralizzata, trattando la membrana per 16 h a temperatura ambiente in una soluzione acquosa di HCl al 20% in peso ed infine lavando con acqua demineralizzata.

La membrana viene poi tenuta in acqua demineralizzata per 1h a 100°C, l'acqua viene allontanata e la membrana essiccata



in stufa a 110°C.

La membrana, di colore bianco allo stato secco, diventa trasparente a contatto con l'acqua. Essa pesa 99 mg; quindi contiene 8 mg di ionomero, che corrisponde a 8% del peso della membrana.

- Numero di Gurley: 140 s.
- Permeabilità all'acqua: 2042 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

### ESEMPIO 3

#### Preparazione di uno ionomero avente peso equivalente 588 g/mol

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 850 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropoliossialchilene a terminale acido salificato con ammonio avente la seguente formula:  
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  dove  $n/m = 10$ , con peso molecolare medio di 527;
- 13 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione all'1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela tenuta sotto agitazione a 700 rpm viene portata alla temperatura di 60°C. Sono poi alimentati nell'autoclave 50 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 8 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 6 atm (606 KPa) assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 2 min. La pressione è mantenuta a 6 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 19 g del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  e 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 9 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentato al reattore è di 180 g. La reazione viene fermata dopo 221 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto in solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16 h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR è la seguente come percento in moli: 75,5% di TFE e 24,5% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 588 g/mol. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), è di 0,55%.

Lo ionomero è amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non mostra il picco di cristallinità.

## ESEMPIO 4

Preparazione di una membrana porosa reticolata con un contenuto di ionomero dell'es. 3 pari a 16% in peso

In 26 g di metilperfluorobutilettere (HFE® 7100) si sciolgono 1,32 g di ionomero avente peso equivalente 588 g/moli. A 7,13 g della soluzione così preparata si aggiungono 0,38 g di una soluzione di reticolanti ottenuta mescolando 6,8 g di Luperox 101 (2,5-bis(tert-butilperossi)-2,5-dimetilesano), 14,9 g di bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  e 63,9 g di HFE® 7100. La soluzione di ionomero e reticolanti così ottenuta viene divisa in due aliquote che sono utilizzate per impregnare rispettivamente ciascun lato della membrana di PTFE poroso di spessore 40  $\mu\text{m}$ , diametro medio dei pori (porosità) 0,2  $\mu$  e peso 86 mg, in precedenza montata su un telaio di diametro interno 60 mm. Si lascia evaporare il solvente all'aria e la membrana viene trasferita all'interno di un recipiente metallico chiuso, in modo da impedire l'allontanamento dei reticolanti, che viene posto tra due piatti di una pressa alla temperatura di 170°C per 15 min per ottenere la reticolazione dello ionomero. Dopo il processo di reticolazione la membrana viene smontata dal telaio. Essa risulta trasparente e pesa 404 mg.

La trasformazione dei gruppi solfonili  $\text{SO}_2\text{F}$  del polimero in gruppi solfonici acidi  $\text{SO}_3\text{H}$  viene effettuata come nell'esempio 2 tranne che il tempo di acidificazione viene ridotto a

4 ore e la membrana alla fine viene tenuta in acqua demineralizzata per 1h a 85°C ed essiccata in stufa.

La membrana, di colore bianco allo stato secco, diventa trasparente a contatto con l'acqua. Essa pesa 102 mg, quindi contiene 16 mg di ionomero corrispondenti a 16% del peso totale (ionomero + supporto poroso di PTFE).

- Numero di Gurley: 479 s.
- Permeabilità all'acqua: 241 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

Il campione é stato analizzato mediante S.E.M. ottenendo la fotografia riportata in Fig. 1A.

Per confronto, é stato analizzato con la medesima tecnica S.E.M. il campione di PTFE bistirato utilizzato per ottenere la membrana (Fig. 1B).

Si osserva che lo ionomero ha ricoperto con continuità la struttura a nodi e fibrille del PTFE. Nella struttura della membrana é possibile distinguere ancora la struttura a nodi e fibrille del PTFE.

L'analisi E.D.S. rispettivamente del campione e del PTFE bistirato é stata riportata in Fig. 2A e 2B rispettivamente.

In entrambi si osserva il picco del fluoro a circa 0,7 KeV, e nello spettro E.D.S. della membrana il picco a circa 2,4 KeV corrispondente al picco dello zolfo.

Occorre notare che il picco dello zolfo rileva, come detto, solo la porzione superficiale della quantità totale di ionomero presente nella membrana, che in questo caso cor-



risponde a una quantità totale di ionomero del 16%.

#### ESEMPIO 5

Preparazione di una membrana porosa reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 3 pari a 33% in peso

In 28,5 g di metilperfluorobutiletere (HFE®7100) si sciolgono 2,85 g di ionomero avente peso equivalente 588 g/moli. A 11,5 g della soluzione così preparata si aggiungono 0,51 g di una soluzione di agenti reticolanti, ottenuta mescolando 6,8 g di Luperox 101 (2,5-bis(tert-butilperossi)-2,5-dimetile-sano), 14,9 g di bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  e 63,9 g di HFE® 7100.

La soluzione di ionomero e reticolanti così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm e peso 68 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie. Essa viene poi smontata dal telaio, posta tra due fogli di PTFE dello spessore di 250µm e messa in una pressa a 170°C per 15 min per ottenere la reticolazione dello ionomero.

- Numero di Gurley: 326 s.
  - Permeabilità all'acqua: 10 l/(h.m².atm).
-



## ESEMPIO 6

Preparazione ionomero avente peso equivalente 524 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 850 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropoliossialchilene a terminale acido salificato con ione ammonio avente formula:  
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  dove  $n/m = 10$ , con peso molecolare medio 527;
- 6,5 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, viene portata alla temperatura di 60°C. Nell'autoclave vengono in seguito alimentati 50 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 16 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 5 atm (505 KPa) assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 14 min. La pressione è mantenuta a 5 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 17 g del monomero solfonico di formula

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  e 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 8 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentata al reattore è di 160 g. La reazione viene fermata dopo 296 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto in solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR, come percentuale molare é la seguente: 70,9% di TFE e 29,1% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 524 g/moli. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), é di 0,30%.

Lo ionomero é amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non si rileva il picco di cristallinità.

#### ESEMPIO 7

Preparazione di una membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 6 in quantità pari a 29% in peso

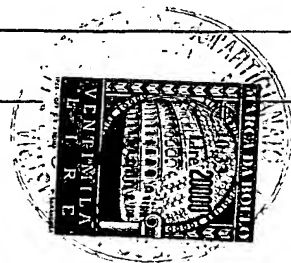
In 433 g di metilperfluorobutilettere (HFE 7100) si sciolgono 29,9 g di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, porosità (diametro medio dei pori) 0,2 µm e peso 86 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene

impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e viene introdotta in stufa a 140°C per 5 min. Sulla membrana viene successivamente depositato 1 ml di soluzione impregnante per ciascun lato, distribuito omogeneamente su tutta la superficie di membrana. Si attende la parziale evaporazione del solvente all'aria e la si completa in stufa a 140°C per 5 min. La membrana risulta trasparente.

La membrana viene attivata, ossia i gruppi solfonili  $\text{SO}_2\text{F}$  del polimero vengono trasformati in gruppi solfonici acidi  $\text{SO}_3\text{H}$ , trattando la membrana per 4h a 70°C in una soluzione acquosa di KOH al 10% in peso, successivamente lavando in acqua demineralizzata, poi trattando per 4h a temperatura ambiente in una soluzione acquosa di HCl al 20% in peso ed infine lavando in acqua demineralizzata.

La membrana viene essiccata in stufa a 100°C. La membrana é trasparente anche allo stato secco. Il peso del campione é di 121 mg, quindi contiene 35 mg di ionomero corrispondenti al 29% del peso totale.

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 14 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).



## ESEMPIO 8

Preparazione di una membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 6 in quantità pari a 65% in peso

La soluzione impregnante di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli in HFE 7100 preparata nell'es. 7 viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE identica a quella dell'es. 7, montata su un telaio circolare delle stesse dimensioni. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 140°C per 5 min. Sulla membrana viene successivamente depositato 1 ml di soluzione impregnante per ciascun lato, distribuito in maniera uniforme su tutta la superficie della membrana. Si evapora parzialmente il solvente all'aria e poi si trasferisce in stufa a 140°C per 5 min.

Questo trattamento con 1 ml di soluzione impregnante e successiva evaporazione del solvente viene ripetuto una seconda volta. Il campione ottenuto è trasparente.

La membrana viene attivata trattando con le soluzioni e lavaggi con acqua come descritto nel precedente esempio.

La membrana viene essiccata in stufa a 100°C. La membrana è trasparente anche allo stato secco. Il campione pesa 240 mg, quindi contiene 154 mg di ionomero corrispondenti al 65% del peso della membrana.

- Numero di Gurley: >10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 2 l/h/m<sup>2</sup>/atm.

#### ESEMPIO 9

Preparazione di una membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 6 in quantità pari a 75% in peso

La soluzione impregnante di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli in HFE 7100 preparata nell'es. 7 viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE identica a quella dell'es. 7, montata su un telaio circolare delle stesse dimensioni. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 140°C per 5 min. Sulla membrana viene successivamente depositato 1 ml di soluzione impregnante per ciascun lato, distribuito in maniera uniforme su tutta la superficie della membrana. Si evapora parzialmente il solvente all'aria e poi si trasferisce in stufa a 140°C per 5 min.

Questo trattamento con 1 ml di soluzione impregnante e successiva evaporazione del solvente viene ripetuto altre due volte. Il campione ottenuto è trasparente.

La membrana viene attivata trattando con le soluzioni e lavaggi con acqua come descritto nell'esempio 7.

La membrana viene essiccata in stufa a 100°C. La membrana è trasparente anche allo stato secco. Il campione pesa 345 mg,

quindi contiene 259 mg di ionomero corrispondenti al 75% del peso della membrana.

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 4 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

#### ESEMPIO 10

#### Preparazione di ionomero avente peso equivalente 499 g/moli

In un autoclave da 2 litri vengono caricati i seguenti reagenti:

- 700 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 29 g di una microemulsione di fluoropolioossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
- 11,6 g di un fluoropolioossialchilene a terminale acido salificato con potassio avente la seguente formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  dove  $n/m = 10$ , e avente peso molecolare medio 527;
- 5,8 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  dove  $n/m = 20$  avente peso molecolare medio 450;
- 11,6 g di acqua;
- 5,7 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 1,5 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in un solvente perfluoro-

polietereo Galden® D02.

La miscela viene tenuta sotto agitazione a 700 rpm e viene portata alla temperatura di 50°C. Nell'autoclave sono poi alimentati 400 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 20 g/l di potassio persolfato (KPS) e la pressione viene portata a 3 atm assolute (303 KPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 3 min. La pressione è mantenuta a 3 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 12 g del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  e 1,5 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  disciolti nel solvente Galden® D02 per ciascuna aliquota di 12 g di TFE che viene alimentata. La quantità totale di TFE alimentata al reattore è di 88 g. La reazione viene fermata dopo 277 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 8h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR é la seguente come percento in moli: 68,7% TFE e 31,3% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 499 g/mole. Il contenuto percentuale in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF) é 0,25%.

Lo ionomero é amorfo in quanto all'analisi ai raggi X il picco di cristallinità é assente.



## ESEMPIO 11

Preparazione di una membrana porosa non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 10 pari a 60% in peso

In 600 g di metilperfluorobutilettere (HFE 7100) si sciolgono 30 g dello ionomero ottenuto nell'esempio 10. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40  $\mu\text{m}$ , porosità come sopra definita pari a 0,2  $\mu\text{m}$  e peso 90 mg, montata su un telaio in PTFE avente diametro interno di 60 mm. La membrana viene immersa verticalmente nella soluzione, poi estratta e tenuta verticale fino alla completa evaporazione del solvente.

Poi viene nuovamente immersa nella soluzione in posizione verticale, estratta e tenuta verticale per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie, ed essiccata in stufa a 170°C per 10 min.

Questa seconda fase di impregnazione viene ripetuta per altre due volte, ottenendo una membrana trasparente.

La membrana viene attivata come descritto nell'es. 2. La membrana viene essiccata in stufa a 120°C. La membrana è trasparente anche allo stato secco.

Il campione pesa 225 mg, quindi contiene 135 mg di ionomero (corrispondenti al 60% sul peso della membrana, vale a dire PTFE + ionomero).

La membrana viene testata per la reiezione salina utilizzando una soluzione di NaCl 0,02M ed una pressione di 2 bar.



La molarità trovata del permeato é 0,013 M, vale a dire il 65% della molarità della soluzione che é stata caricata (valore di reiezione = 35%).

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 1,5 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

#### ESEMPIO DI CONFRONTO C

##### Preparazione ionomero avente peso equivalente 735 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 1 l di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 29 g di una microemulsione di fluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
- 11,6 g di un fluoropoliossialchilene, a terminale acido salificato con potassio, avente formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  dove  $n/m = 10$ , con peso molecolare medio 527;
- 5,8 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  dove  $n/m = 20$  avente peso molecolare medio 450;
- 11,6 g di acqua.

La miscela viene tenuta sotto agitazione a 500 rpm e portata alla temperatura di 50°C. Nell'autoclave sono poi alimentati 100 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 20 g/l di potassio persolfato (KPS). La pressione viene poi portata a

6 atm assolute (606 KPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 23 min. La pressione è mantenuta a 6 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 12 g del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  per ciascuna aliquota di 11 g di TFE che viene alimentata. La quantità totale di TFE che viene alimentato al reattore è di 225 g. La reazione viene fermata dopo 317 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 37% in peso. Il lattice viene coagulato in una soluzione di acido nitrico 1M, il coagulo ottenuto lavato fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Il polimero così ottenuto viene attivato trasformando i gruppi solfonili  $\text{SO}_2\text{F}$  del polimero in gruppi solfonici acidi  $\text{SO}_3\text{H}$ . La trasformazione viene effettuata trattando il polimero per 16h a  $80^\circ\text{C}$  in KOH al 10%, lavando fino a neutralità, trattando a temperatura ambiente con HCl al 20% per 24h e infine lavando nuovamente fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Per determinare il peso equivalente dello ionomero alcuni grammi del composto vengono titolati con una soluzione titolata diluita di NaOH. Il peso equivalente è di 735 g/mol.

Lo spettro dello ionomero ottenuto all'analisi ai raggi X mostra il picco di cristallinità a  $18^\circ$  in  $2\theta$ . Il grado di cristallinità calcolato è 10,2%.

## ESEMPIO DI CONFRONTO D

Membrana porosa non reticolata contenente una quantità di ionomero cristallino pari a 4,7% in peso preparata utilizzando nell'impregnazione uno ionomero cristallino in forma acida applicandolo da una soluzione acquosa, secondo l'insegnamento del brevetto USP 6.179.132.

Alcuni grammi del polimero ottenuto nell'esempio di confronto C, avente peso equivalente 735 g/moli, vengono disciolti ad una concentrazione di 3,5% in peso in una miscela composta da metanolo, acqua e un fluoropolietere (H-Galden® grado B) nelle proporzioni 85/11,6/3,4 in peso, secondo l'insegnamento della domanda di brevetto EP 1.004.615. La soluzione di ionomero così preparata viene diluita a 3 volte il suo volume con acqua e tenuta sotto vuoto a 90°C, ripristinando periodicamente il volume evaporato con acqua, di modo da sostituire con acqua i componenti non acquosi della miscela solvente utilizzata all'inizio, principalmente il metanolo che è il componente maggiore. La quantità di metanolo residua viene determinata mediante gascromatografia. Dopo 6 ore il metanolo risulta allontanato quantitativamente. A questo punto si sospende l'aggiunta di acqua e si concentra la soluzione di ionomero fino ad avere una concentrazione del 2,4% (misurata per via gravimetrica). La soluzione acquosa di ionomero così ottenuta appare limpida. Essa viene utilizzata per trattare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori



0,2  $\mu\text{m}$  e dal peso di 85 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. Su un lato della membrana viene deposta un goccia di isopropanolo, la quale viene distribuita omogeneamente sulla superficie della membrana utilizzando il bulbo di una pipetta usa e getta in polietilene. La membrana diventa traslucida, indicando una penetrazione dell'isopropanolo nei pori della membrana. Lo stesso trattamento viene replicato sull'altro lato della membrana. Prima che la membrana torni opaca, sul lato della membrana che è stato trattato per primo con isopropanolo viene depositata una goccia della soluzione acquosa di ionomero. Essa viene distribuita sulla superficie con la stessa tecnica sopra descritta. Si continua a sfregare la superficie della membrana col bulbo della pipetta onde evitare la formazione di gocce sulla superficie della membrana.

Lo sfregamento viene protratto finchè si osserva che la soluzione di ionomero non tende più a ritrarsi in gocce. Si procede quindi a replicare lo stesso trattamento con la soluzione di ionomero sull'altro lato della membrana. Entrambi i lati della membrana vengono sfregate per altri 6 minuti, vale a dire fino a quando si forma un film sottile e omogeneo su tutta la superficie di membrana che è stata trattata. La membrana viene poi posta in stufa a 140°C gradi per 1 minuto.

La membrana è bianca allo stato secco e a contatto con l'acqua non diventa completamente trasparente.

Il campione così preparato pesa 89 mg, vale a dire con-

tiene 3 mg di ionomero, corrispondenti al 3,4% sul peso della membrana (supporto + ionomero).

- Numero di Gurley: 66 s.
- Permeabilità all'acqua: 0,2 l/(h.m<sup>2</sup>.atm).

Il campione é stato analizzato mediante S.E.M. ottenendo la fotografia riportata in Fig. 3A.

Confrontano la fotografia con quella del campione di membrana secondo l'invenzione (Fig. 1A - Es. 4), si osserva che la membrana ottenuta secondo l'esempio di confronto, sebbene contenga una quantità circa 5 volte inferiore di ionomero rispetto a quella dell'invenzione (16%) presenta una superficie nella quale la struttura a nodi e fibrille é più difficilmente riconoscibile. Ciò vuol dire che la quantità di ionomero depositata in prevalenza ha ricoperto la superficie.

L'analisi E.D.S. é riportata in Fig. 3B. Si nota il picco del fluoro a circa 0,7 KeV il picco a circa 2,4 KeV dello zolfo. Paragonando la Fig. 3B con la Fig. 2A, che rappresenta lo spettro E.D.S. del campione dell'invenzione (es. 4), si osserva che il picco dello zolfo é maggiore nella membrana preparata secondo gli insegnamenti dell'arte nota, benchè la quantità totale di ionomero, come detto, é inferiore rispetto a quella presente sulla membrana secondo l'invenzione.

Questa analisi conferma le conclusioni desunte dal confronto tra le fotografie di Fig. 3A e di Fig. 1A.

## ESEMPIO DI CONFRONTO E

Preparazione ionomero avente peso equivalente 915 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 1,2 l di acqua demineralizzata;
- 88 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 35 g di una microemulsione di fluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
- 14 g di un fluoropoliossialchilene, a terminale acido salificato con potassio, avente formula:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$  dove  $n/m = 10$ , con peso molecolare medio 527;
- 7 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  dove  $n/m = 20$  avente peso molecolare medio 450;
- 14 g di acqua.

La miscela viene tenuta sotto agitazione a 500 rpm e portata alla temperatura di 50°C. Nell'autoclave sono poi alimentati 120 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 20 g/l di potassio persolfato (KPS). La pressione viene poi portata a 11 atm assolute (1111 KPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 30 min. La pressione è mantenuta a 11 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 15 g del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  per ciascuna aliquota di 20 g di TFE che

viene alimentata. La quantità totale di TFE che viene alimentato al reattore è di 400 g. La reazione viene fermata dopo 275 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 36% in peso. Il lattice viene coagulato in una soluzione di acido nitrico 1M, il coagulo ottenuto lavato fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Il polimero così ottenuto viene attivato trasformando i gruppi solfonili  $\text{SO}_2\text{F}$  del polimero in gruppi solfonici acidi  $\text{SO}_3\text{H}$ . La trasformazione viene effettuata trattando il polimero per 16h a  $80^\circ\text{C}$  in KOH al 10%, lavando fino a neutralità, trattando a temperatura ambiente con HCl al 20% per 24h e infine lavando nuovamente fino a neutralità delle acque di lavaggio.

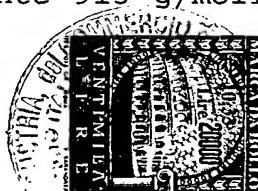
Per determinare il peso equivalente dello ionomero alcuni grammi del composto vengono titolati con una soluzione titolata diluita di NaOH. Il peso equivalente è di 915 g/moli.

Lo spettro dello ionomero ottenuto all'analisi ai raggi X mostra il picco di cristallinità a  $18^\circ$  in  $2\theta$ . Il grado di cristallinità calcolato è 23.2%.

#### ESEMPIO DI CONFRONTO F

Membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero cristallino pari a 66% in peso preparata utilizzando nell'impregnazione uno ionomero cristallino in forma acida applicandolo da una soluzione idroalcolica

Il polimero avente peso equivalente 915 g/moli ottenuto



nell'esempio di confronto E viene disciolto ad una concentrazione del 3,5% in peso in una miscela composta da metanolo, acqua e un fluoropolietere (H-Galden® grado B) nelle proporzioni 85/11,6/3,4 in peso, secondo l'insegnamento della domanda di brevetto EP 1.004.615.

La soluzione dello ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori 0,2 µm e peso 96 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene immersa nella soluzione e posta in stufa a 140°C per 10 min. Il passaggio di impregnazione, compreso l'essiccamento finale in stufa, viene replicato 4 volte. La membrana è trasparente allo stato secco e pesa 286 mg, quindi contiene 190 mg di ionomero corrispondenti al 66% sul peso della membrana (supporto + ionomero).

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: non determinabile in quanto l'acqua nelle condizioni del test non permea.

Questo esempio di confronto dimostra che utilizzando uno ionomero cristallino per impregnare la membrana si ottengono membrane che non permeano acqua a concentrazioni in peso di ionomero alle quali, utilizzando invece ionomeri amorfi, si ottengono membrane permeabili all'acqua come dimostrano gli es. 8, in cui la quantità di ionomero amorfo sulla membrana è del 65%, e 9, in cui la quantità di ionomero amorfo è del 75%.



## RIVENDICAZIONI

1. Membrane idrofiliche porose comprendenti un supporto inerte poroso su cui é depositato uno ionomero, dette membrane caratterizzate dal fatto di avere una permeabilità all'acqua maggiore di  $1 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$ , preferibilmente maggiore di  $10 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$ , più preferibilmente maggiore di  $100 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$ , ancor più preferibilmente maggiore di  $500 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$ ; lo ionomero essendo sotto forma amorfa ed avendo il gruppo idrofilico in forma acida.
2. Membrane secondo la rivendicazione 1 aventi pori parzialmente o totalmente occlusi ai gas.
3. Membrane con i pori totalmente occlusi ai gas secondo le rivendicazioni 1-2 contenenti una quantità di ionomero superiore a circa il 30% in peso.
4. Membrane con i pori parzialmente occlusi ai gas secondo le rivendicazioni 1-2 contenenti una quantità di ionomero minore di circa il 20% in peso.
5. Membrane secondo le rivendicazioni 1-4 in cui il supporto poroso é costituito da (per)fluoropolimeri, preferibilmente PTFE, ancor più preferibilmente PTFE bistirato.
6. Membrane secondo le rivendicazioni 1-5 in cui gli ionomeri sono polimeri (per)fluorurati e preferibilmente hanno funzionalità  $\text{SO}_3\text{H}$  e/o  $-\text{COOH}$ , preferibilmente  $\text{SO}_3\text{H}$ , e un peso equivalente tale da risultare amorfi.
7. Membrane secondo la rivendicazione 6 in cui gli ionomeri

comprendono:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri fluorurati contenenti almeno un'insaturazione etilenica;
- (B) unità monomeriche fluorurate contenenti gruppi funzionali trasformabili in gruppi idrofilici, preferibilmente  $-SO_2F$  e/o  $COOR$ ,  $COF$ , in cui R è un radicale alchilico  $C_1-C_{20}$  o un radicale arilico  $C_6-C_{20}$ , in quantità tale da dare il peso equivalente sopra indicato, i gruppi funzionali essendo convertiti in gruppi idrofilici, preferibilmente in gruppi  $-SO_3H$  e/o  $COOH$  nella membrana finale se i gruppi funzionali erano  $-SO_2F$  e/o  $COOR$ ,  $COF$ .

8. Membrane secondo la rivendicazione 7 in cui i monomeri fluorurati di tipo (A) sono scelti tra i seguenti:

- vinilidene fluoruro (VDF);
- perfluoroolefine  $C_2-C_8$ , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
- perfluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è un

perfluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

9. Membrane secondo le rivendicazioni 7-8 in cui i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra i seguenti:

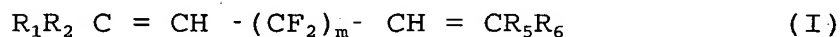
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;

in cui  $X = Cl, F$  o  $CF_3$ ;  $n = 1-10$ ;

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$  in cui  $Ar$  è un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$

in cui  $X = Cl, F$  o  $CF_3$ ;  $n = 1-10$ .

10. Membrane secondo le rivendicazioni 1-9 in cui gli ionomeri contengono da 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



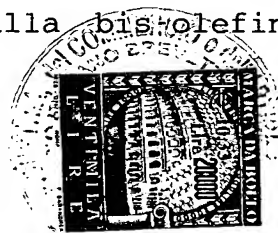
dove:

$m = 2-10$ , preferibilmente 4-8;

$R_1, R_2, R_5, R_6$ , uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici  $C_1-C_5$ .

11. Membrane secondo le rivendicazioni 1-10 in cui gli ionomeri comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ ;
- unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di



formula (I);

- atomi di iodio in posizione terminale.
- 12. Membrane secondo le rivendicazioni 1-11 in cui lo ionomero amorfo mostra una sostanziale assenza di cristallinità.
- 13. Membrane secondo le rivendicazioni 1-11 in cui lo ionomero amorfo ha una cristallinità residua minore di 5%, preferibilmente minore di 1%.
- 14. Membrane secondo le rivendicazioni 1-13 in cui gli ioniomeri (per)fluorurati sono reticolati.
- 15. Membrane secondo le rivendicazioni 1-13 contenenti uno o più (per)fluoropolimeri amorfi o cristallini, gli amorfi essendo diversi dallo ionomero utilizzato nella membrana.
- 16. Membrane secondo la rivendicazione 15 in cui i (per)fluoropolimeri sono di tipo ionomerico cristallino.
- 17. Uso delle membrane secondo le rivendicazioni 1-16 nei processi di separazione, preferibilmente nei processi di microfiltrazione ed ultrafiltrazione di soluzioni acquose, e nei processi di pervaporazione.
- 18. Uso secondo la rivendicazione 17 in cui le membrane sono quelle della rivendicazione 3 nei processi di iperfiltrazione e di osmosi inversa.
- 19. Processo per preparare membrane porose idrofiliche secondo le rivendicazioni 1-16, comprendenti un supporto poroso costituito da un polimero (per)fluorurato, e ioniomeri

(per)fluorurati amorfi, contenenti gruppi idrofilici, preferibilmente a funzionalità  $-SO_3H$  oppure  $-COOH$ , detto processo comprendente le seguenti fasi:

- a) impregnazione del supporto poroso costituito dal polimero (per)fluorurato, con uno ionomero (per)-fluorurato avente funzioni idrolizzabili, preferibilmente  $-SO_2F$ ,  $-COOR$ ,  $COF$ , in cui R é una radicale alchilico  $C_1-C_{20}$  o un radicale arilico  $C_6-C_{20}$ , utilizzando una soluzione in solvente organico fluorurato del composto ionomerico a concentrazione compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 4 e 20% in peso fino a ottenere una membrana con i pori sostanzialmente riempiti dalla soluzione ionomerica, l'impregnazione viene effettuata a temperature comprese tra temperatura ambiente e  $120^\circ C$ , preferibilmente tra  $15^\circ C$  e  $40^\circ C$ ; la membrana così impregnata viene sottoposta a trattamento termico a temperature da 50 a  $200^\circ C$ , preferibilmente tra 120 e  $160^\circ C$  fino ad eliminazione sostanziale del solvente ed ottenimento di una membrana sostanzialmente trasparente, opzionalmente lo step a) viene ripetuto fino a che la membrana risulta sostanzialmente trasparente;
- b) trattamento della membrana ottenuta in a) con alcali forti inorganici, preferibilmente acquosi, vale a dire basi che si dissociano completamente in acqua,

per ottenere la conversione dei gruppi funzionali in gruppi idrofilici, preferibilmente da  $-\text{SO}_2\text{F}$  in  $-\text{SO}_3^-$  e dei gruppi  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COF}$  in gruppi  $-\text{COO}^-$ ;

- c) trattamento della membrana ottenuta in b) con acidi forti inorganici, vale a dire acidi che sono completamente dissociati in soluzione acquosa, ottenendo lo ionomero (per)fluorurato in forma idrofilica acida;
  - d) opzionalmente trattamento con acqua a temperature comprese tra  $50^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ , eventualmente ripetuto, fino ad eliminazione dello ionomero in eccesso e pH neutro delle acque di lavaggio.
20. Procedimento secondo la rivendicazione 19 in cui nel passaggio a) il solvente ha un punto di ebollizione a pressione ambiente inferiore a  $180^\circ\text{C}$ , preferibilmente inferiore a  $120^\circ\text{C}$ .
21. Procedimento secondo le rivendicazioni 19-20 in cui nel passaggio b) gli alcali forti utilizzati sono gli idrossidi dei metalli del Gruppo Ia.
22. Procedimento secondo le rivendicazioni 19-21 in cui alla fine del passaggio b) vengono effettuati lavaggi con acqua fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio.
23. Processo secondo le rivendicazioni 19-22 in cui lo ionomero viene reticolato aggiungendo alla soluzione di im-

pregnazione a) agenti di reticolazione.

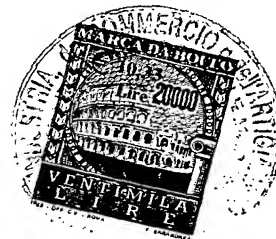
24. Processo secondo la rivendicazione 23 in cui la reticolazione avviene aggiungendo perossidi alla soluzione di impregnazione e operando a temperature da 100 a 300°C.

Milano, 26.FEB.2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



1/3

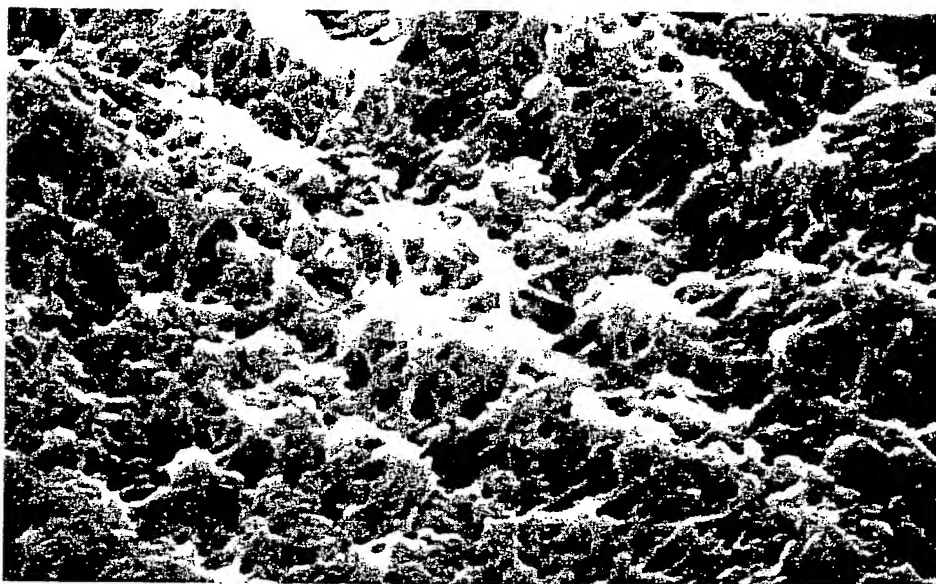


Fig. 1A

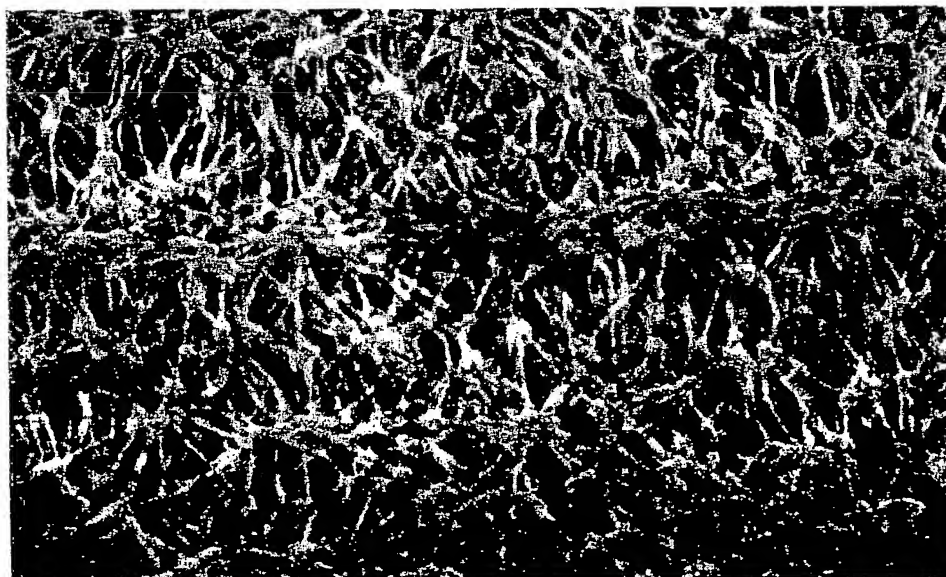


Fig. 1B

MI 2001A000384



2/3

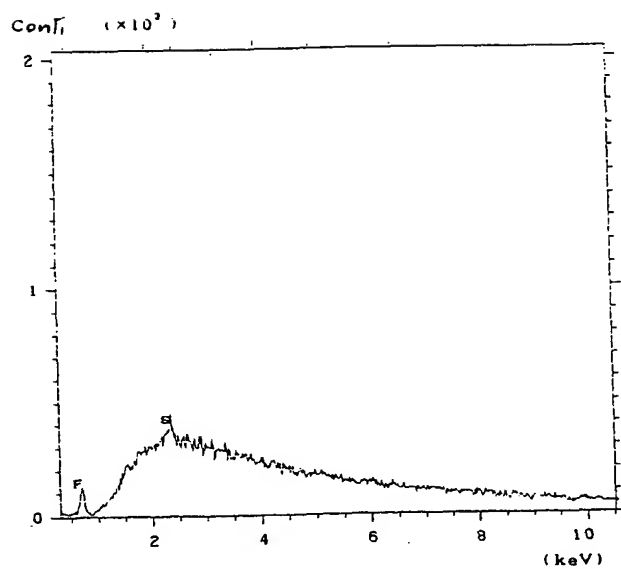


Fig. 2A

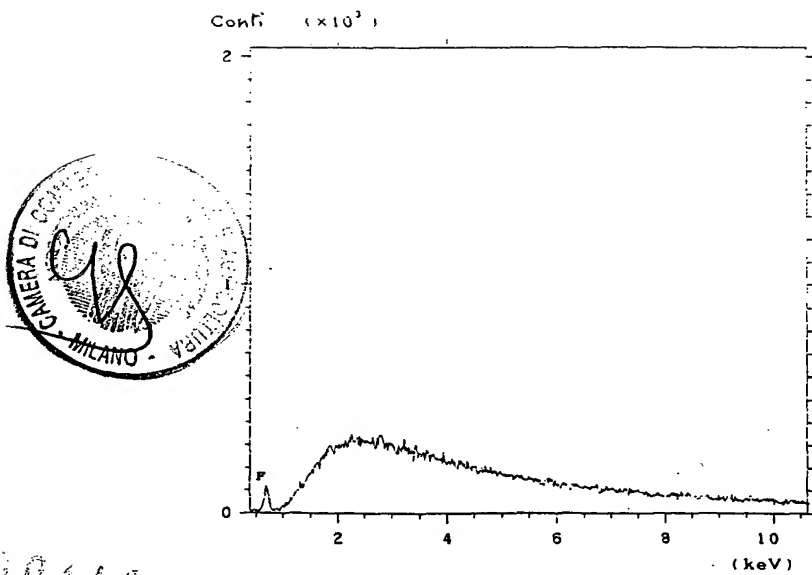


Fig. 2B

MI 2367 031 0000384

3/3

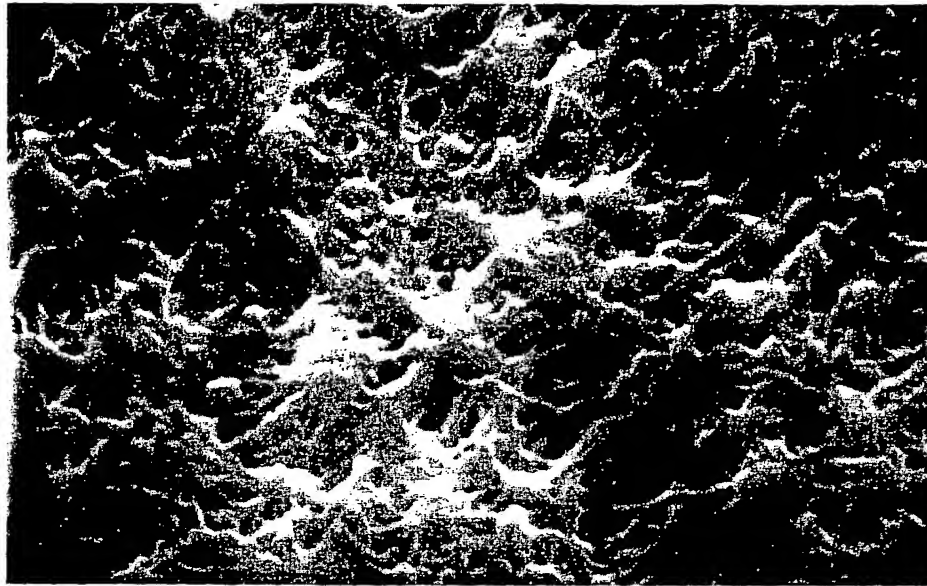


Fig. 3A

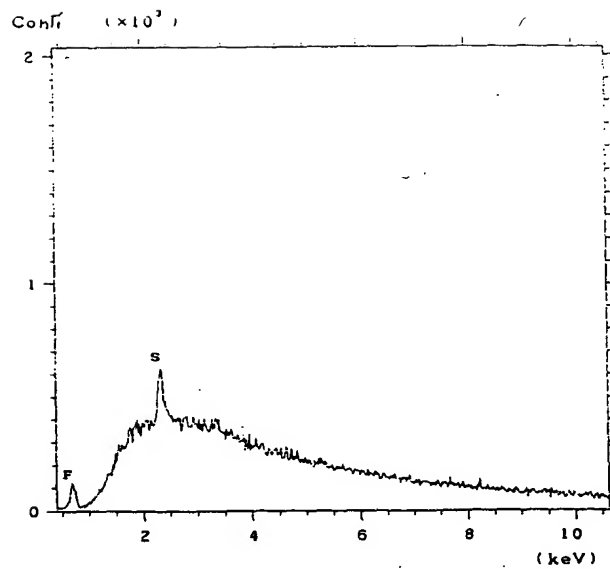


Fig. 3B

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400  
Washington, D.C. 20036-5339

Docket No. 108910-00053  
Serial No. New Application Filed: February 25, 2002